



Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée.

George Crawley

► To cite this version:

George Crawley. Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT : 1994INPG4211 . tel-00843935

HAL Id: tel-00843935

<https://theses.hal.science/tel-00843935>

Submitted on 12 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Presentée par

George Martin CRAWLEY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

(Spécialité : Génie des Procédés)

**Granulométrie des suspensions de particules fines
par mesures turbidimétriques spectrales.**

**Application à l'étude de la fragmentation des
cristaux dans une cuve agitée.**

Soutenue à Saint-Étienne le 28 Octobre 1994

Composition du jury

Messieurs

J.P. GOURE

Président

R. BOISTELLE

Rapporteurs

C. LAGUERIE

M. CURNIL

Examineurs

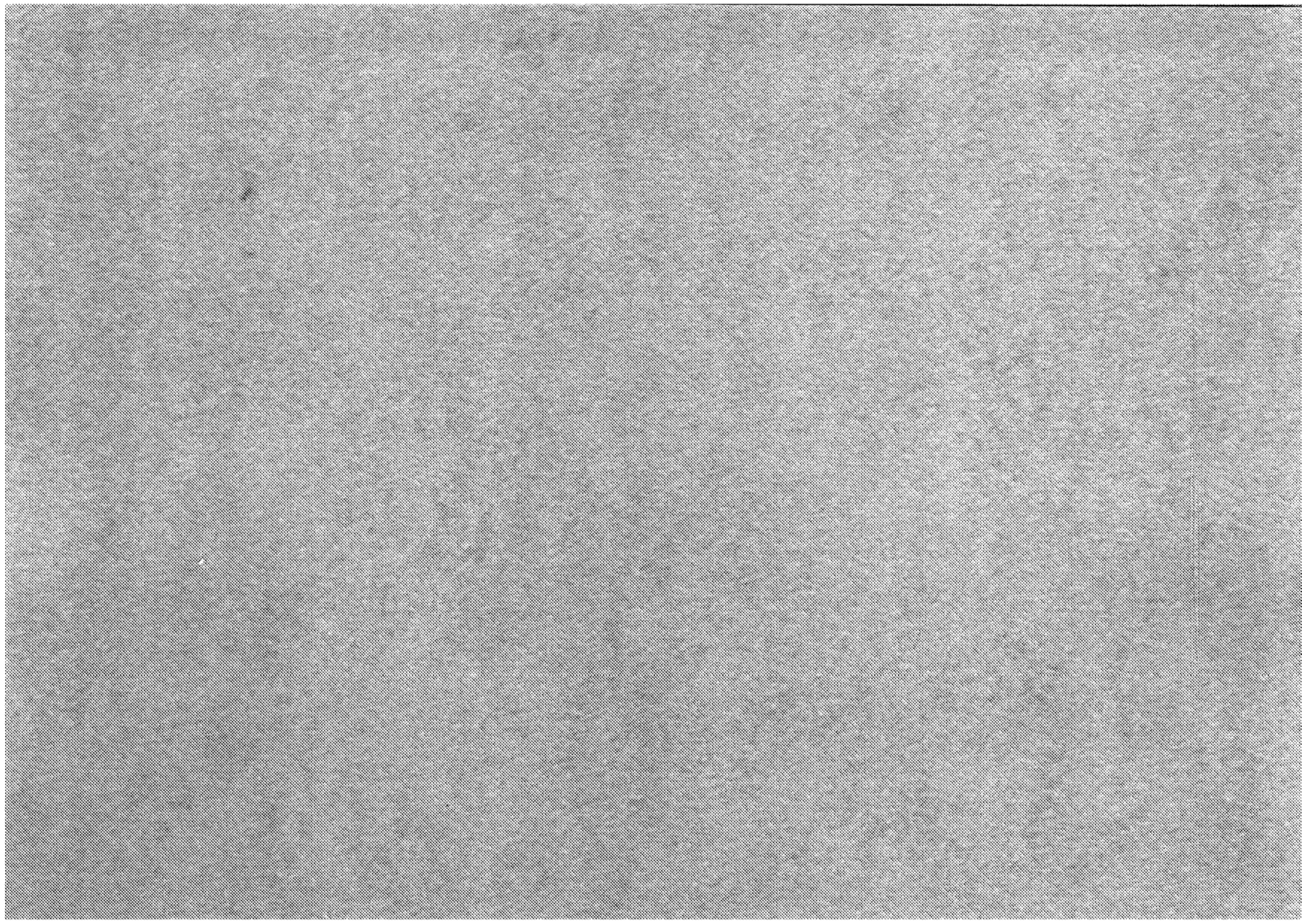
D. DI BENEDETTO

Y. GONTHIER

N. HARNBY

M. SOUSTELLE

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"



THÈSE

Presentée par

George Martin CRAWLEY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

(Spécialité : Génie des Procédés)

**Granulométrie des suspensions de particules fines
par mesures turbidimétriques spectrales.**

**Application à l'étude de la fragmentation des
cristaux dans une cuve agitée.**

Soutenue à Saint-Étienne le 28 Octobre 1994

Composition du jury

Messieurs	J.P. GOURE	Président
	R. BOISTELLE	Rapporteurs
	C. LAGUERIE	
	M. COURNIL	Examineurs
	D. DI BENEDETTO	
	Y. GONTHIER	
	N. HARNBY	
	M. SOUSTELLE	

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

le 02 oct 1995

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur

Directeur adjoint, chargé de la recherche

Directeur adjoint, chargé de l'enseignement et de la formation

Secrétaire général

M. Philippe

M. Michel

M. Albert

Mme. Geneviève

HIRTZMAN

SOUSTELLE

MATHON

HOCQUET

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	DIBENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
	LEONARDON	Jori	Informatique

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	BLONDEAU	Régis	Matériaux
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURJOT	Dominique	Matériaux
	GOEURJOT	Patrice	Matériaux
	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés
	VINCENT	Lucien	Informatique

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
----	-------------	-----	--



PRESIDENT DE L'INSTITUT
Monsieur Maurice RENAUD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Année 1994-1995

BARIBAUD	Michel	ENSERG	RIMET	Roger	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	ROBERT	François	ENSIMAG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG	ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSPG	ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP	ROUSSET DE PINA	Xavier	ENSERG
BAUDON	Jean-Yves	ENSIEG	ROUX	Jean-Claude	UFR/PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL	ROYE	Daniel	ENSIEG
BOIS	Philippe	ENSHMG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
BOUVARD	Didier	ENSPG	SAGUET	Pierre	ENSIMAG
BOUVIER	Gérard	ENSPG	SAUCIER	Gabriele	ENSPG
BRECHET	Yves	ENSERG	SCHLENKER	Claire	ENSPG
BRINI	Jean	ENSERG	SCHLENKER	Michel	ENSPG
BRUN-PICARD	Daniel	ENSHMG	SILVY	Jacques	UFR/PGP
BRUNET	Yves	CUFA	SOHN	Jean-Claude	ENSEEG
CAILLÉRIE	Denis	ENSHMG	SOLÉ	Jean-Louis	ENSEEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG	SOULÉ	Serge	ENSHMG
CHARTIER	Germain	ENSPG	TICHKIEWITCH	Philippe	ENSHMG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	TROMPETTE	Denis	ENSGI
CHERUY	Arlotte	ENSIEG	TRYSTRAM	Gérard	ENSIMAG
CHOVET	Alain	ENSERG	VEILLON	Jean-Pierre	ENSPG
COGNET	Gérard	ENSGI	VERJUS		
COLNET	Catherine	ENSEEG	VINCENT		
CYMAULT	Christian	ENSIEG			
CORNUT	Bruno	ENSIEG			
COLOMB	Jean-Louis	ENSIEG			
COUTRIS	Nicole	ENSPG			
CROWLEY	James	ENSIMAG			
DALARD	Francis	ENSEEG			
DARVE	Félix	ENSHMG			
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG			
DEPEY	Maurice	ENSERG			
DEPORTES	Jacques	ENSPG			
DEROD	Daniel	ENSEEG			
DESRE	Pierre	ENSEEG			
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG			
DOLMAISON	Jean-Marc	ENSERG			
DURAND	Francis	ENSEEG			
DURAND	Jean-Louis	ENSPG			
FALTRÉLLE	Yves	ENSHMG			
FAVRE-MARINET	Michel	ENSHMG			
FOGGIA	Albert	ENSIEG			
FORAY	Pierre	ENSHMG			
FOULARD	Claude	ENSIEG			
FREIN	Yannick	ENSGI			
GALERIE	Alain	ENSEEG			
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP			
GALBERT	Claude	ENSPG			
GENTIL	Pierre	ENSERG			
GENTIL	Sylviane	ENSIEG			
GUERIN	Bernard	ENSERG			
GUILLEMOT	Nadine	ENSERG			
GLYOT	Pierre	ENSEEG			
IVANES	Marcel	ENSIEG			
JACQUET	Paul	ENSIMAG			
JALLUT	Christian	ENSEEG			
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG			
JAULENT	Patrick	ENSGI			
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG			
JOST	Remy	ENSPG			
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG			
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG			
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG			
LABEAU	Michel	ENSPG			
LACHENAL	Dominique	UFR PGP			
LACOLME	Jean-Louis	ENSIEG			
LADET	Pierre	ENSIEG			
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP			
LESIEUR	Marcel	ENSHMG			
LESPINARD	Georges	ENSHMG			
LIENARD	Joël	ENSIEG			
LONGQUELE	Jean-Pierre	ENSPG			
LORET	Benjamin	ENSHMG			
LOUCHET	François	ENSEEG			
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG			
LLX	Augustin	ENSIMAG			
MASSE	Philippe	ENSPG			
MASSELOT	Christian	ENSIEG			
MAZARE	Guy	ENSIMAG			
MICHEL	Gérard	ENSIMAG			
MOHR	Roger	ENSIMAG			
MOREAU	René	ENSHMG			
MCRET	Roger	ENSIEG			
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG			
NADDEF	Denis	ENSIMAG			
NGUYEN-XUAN DANG	Michel	LGUENSIMAG			
OBLÉD	Charles	ENSHMG			
OZIL	Patrick	ENSEEG			
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG			
PAULEAU	Yves	ENSEEG			
PERRET	Robert	ENSIEG			
PERRIER	Pascal	ENSERG			
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG			
PIC	Etienne	ENSERG			
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG			
POIGNET	Jean-Claude	ENSEEG			
POUPOT	Christian	ENSERG			
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG			
REINISCH	Raymond	ENSPG			
RENAUD	Maurice	UFR/PGP			

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO
ALDEBERT
ALEMANY
ALLIBERT
ALLIBERT
ANSARA
ARMAND
AUDIER
AUGOYARD
AVIGNON
BERNARD
BINDER
BLAISING
BONNET
BORNARD
BOUCHERLE
CAILLET
CARRE
CHASSERY
CHATILLON
CIBERT
CLERMONT
COURTOIS
CRIQUI
CRISTOLOVEANU
DAVID
DION
DOUSSIERE
DRIOLE
DUCHET
DUGARD
DURAND
ESCUDIER
EUSTATHOPOULOS
FINON
FRUCHARD
GARNIER
GROD
GLANGEAUD
GUELIN
HOFFINGER
JORRAND
JOUD
KAMARINOS
KLEITZ
KOFMAN
LACROIX
LANDAU
LAULHERE
LEGRAND
LEJEUNE
LEPROVOST
MADAR
MARTIN
MERMIET
MEUNIER
MICHEL
NAYROLLES
PASTUREL
PEUZIN
PHAM
PIAU
PIQUE
POINSIGNON
PREJEAN
RENOUARD
SENATEUR
SIFAKIS
SIMON
SUERY
TEODOSIU
VACHAUD
VAUCLIN
WACK
YAVARI
YONNET

Louis
Pierre
Antoine
Colette
Michel
Ibrahim
Michel
Marc
Jean-François
Michel
Claude
Gilbert
Jean-Jacques
Roland
Guy
Jean-Xavier
Marcel
René
Jean-Marc
Christian
Joël
Jean-Robert
Bernard
Patrick
Sorin
René
Jean-Michel
Jacques
Jean
Pierre
Luc
Robert
Pierre
Nicolas
Dominique
Robert
Marcel
Jacques
François
Pierre
Emil
Philippe
Jean-Charles
Georges
Michel
Walter
Claudine
Ioan
Jean-Pierre
Michel
Gerard
Christian
Roland
Jean-Marie
Jean
Gérard
Jean-Marie
Bernard
Alain
Jean-Claude
Antoine
Monique
Jean-Paul
Christiane
Jean-Jacques
Dominique
Jean-Pierre
Joseph
Jean-Paul
Michel
Christian
Georges
Michel
Bernard
Alain-Reza
Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA
BALME
BECKER
BENECH
BERTHOUD
BIGEON
BINDER
BOE
BOUVIER
BRECHET
CABANEL
CABON
CADOZ
CAFERRA
CANI-GASCUEL
CHASSERY
CANUDAS DE WIT
CARTELLIER
CHAMPENOIS
CHARRE
CHOLLET
COEY
COLINET
COMMAULT
CORNUEJOLS
COULOMB
COURNIL
CRASTES DE PAULET
CRISTOLOVEANU
DALARD
DALLERY
DANES
DEROO
DESCOTES-GEVON
DION
DIARD
DUBOIS
DUGARD
DURAND
DURAND
FERRIET
FETILLET
FORAY
FORTUNIER
FREIN
GAGNOLD
GALERIE
GAUTHIER
GHIBAUDO
GRANGEAT
GUILLAUD-MARTIN
GUILLENOT
GLUYOT
HAMAR
HAMAR
HORAUD
JACQUET
KEVORKIAN
KUENY
LACHEVAL
LADET
LATOMBE
LAVERGNE
LECORREC
LEHUY
LEMARQUAND
LEON
LOZANO-LEAL
MACOVSCI
MADAR
MAHEY
MARTIN
MAZILU
METAIS
MEUNIER
MICHEL
MICHOLD
MONMUSSON-PICQ
MORY
MULLER
MULLER
MUNTEAN
NGUYEN TRONG
NIEZ
PASTUREL
PERRIER
PERTIN
PLA
RAUCH
REBOLD
RECHENMANN
RIVEILL
ROGNON
ROUDET
ROUGER
ROUX
ROYER
ROYIS
SKOTNICKI
STRABONI
TCHENTE
THOMAS
THOMAS
TRYADOR
TRYSTRAM
TSOLKALAS
VAHLAS
VALETTE
VERGER-GAUGRY
VERNADAT
VINCENT
YAVARI

Francis
Louis
Monique
Pierre
Georges
Jean
Zdenek
Louis-Jean
Gérard
Yves
Regis
Beatrice
Claude
Ricardo
Marie-Paule
Jean-Marc
Carlos
Alain
Gérard
Madeleine
Jean-Pierre
John
Catherine
Christian
Gérard
Jean-Louis
Michel
Michel
Sorin
Francis
Yves
Florin
Daniel
Bernard
Jean-Michel
Jean-Paul
Sylviane
Luc
Madeleine
Robert
Jean-Paul
René
Pierre
Roland
Yannick
Annie
Alain
Jean-Paul
Gerard
Pierre
Nadine
Nadine
Alain
Sylvaine
Roger
Patrice
Paul
Antoine
Jean-Louis
Dominique
Pierre
Claudine
Christian
Bernard
Hoang
Guy
Jean-Claude
Rogelio
Mihail
Roland
Philippe
Nadine
Petrisor
Olivier
Gérard
Gérard
Veronique
Georgette
Mathieu
Jean
Jean-Michel
Traian
Bernadette
Jean-Jacques
Alain
Pascal
Jocelyne
Fernand
Edgar
Jean-Luc
François
Michel
Jean-Pierre
James
Jean
Jean-Claude
Pascal
Patrick
Tomasz
Alain
Maurice
Olivier
Pascal
Denis
Dimitrios
Constantin
Serge
Jean-Louis
François
Henri
Alain-Reza

P R E F A C E

Cet ouvrage est dédiée à ma grande-mère Sadie Crawley.

Elle a été la rose près du cœur de toute notre famille.

Well, it had to happen sometime - I'm leaving France and the end of an era seems to be approaching. When I came to St-Etienne on placement, I never imagined that it would take nearly 6 years to complete all of the objectives outlined in that first "cahier des charges" that Michel handed to me on arrival. Yes, I still remember meeting him for the first time at 6 o'clock one February evening on the school steps. His words were probably also very memorable, although I'm not sure as I didn't speak a word of French at this point. Time has flown since then, right up until the defence of the thesis last week. My family still seems to be in a state of shock; as my little sister summed up, "We honestly never thought that you would get it!" Why is the preface in English? After the write up, I seem to have developed a temporary phobia to French corrections.

Of course, the thesis was not prepared in a vacuum and I have thus some serious acknowledgements to make.

First, I must thank the external members of the jury for giving up their time for the defence : *Prof. Boistelle* (CNRS Luminy, Marseille), *Prof. J-P. Goure* (Université de St-Etienne), *Prof. Y. Gonthier* (ESIGEC, Chambéry), *Prof. C. Laguerie* (ENSIGC, Toulouse) and *Dr. N. Harnby* (University of Bradford, UK). I would like to give a special mention to *Dr. Harnby* for having sent me to St-Etienne in the first place.

Of the internal examiners, I would like to thank *Prof. Michel Soustelle* (Responsable de la formation doctorale, Director of Research EMSE) for having let a monolingual Englishman stay on to prepare his thesis. For my sincere friends, *Prof. Michel Cournil* (thesis tutor), and *Prof. Dominique Di Benedetto*, I can only hope to express a small part of my immense gratitude for their help and availability throughout the entire project.

I would like to thank several people who have helped in a very big way during this project - notably *Mr. Bernard Allirand*, *Mr. Bernard Bonnefoy*, *Dr. Philippe Breuil*, *Mr. André Gault*, *Mr. Jean-Claude Marchand*, and *Mr. Joel Monatte*, and especially the two placement students that worked with me, *Berndt Frankhe* (TU-Berlin) and *Frank Hinze*

(TU-Dresden). To *Dr. Fred Gruy*, "modeller extraordinaire" and office sharer, I offer my sincere gratitude for letting me landscape our office as a "décharge urbaine". Good luck to *Hubert Saint-Raymond* and *Jean-Michel Herri* for the write-up of their theses. Thanks to *Jean-Pierre Poyet* for such a great "sono".

And so the cast runs into thousands of others that I couldn't possibly mention in this space. To give an idea, I would like express my gratitude to all of the people found in the school telephone directory, and in particular to all of the personnel of the research centre SPIN.

But what would have been my stay in St-Etienne without close friends?

Florence Avat, Nathalie Bainier, Gilles Durant, Kary Främbling and Marie Vignol, Satish Kumuran, Stephan and Lawrence Marié, Helmut and Caroline Meier, Sophie Pérréard, Konrad and Ewa Szafnicki, Sigrid Ungemach, Francoise Viguié. These people have been the most supportive and caring that I have ever had the pleasure to meet. I only hope that we all manage to stay in touch in years to come. *Gilles, Kary, Sophie and Helmut* have contributed both to the project work and the write-up in ways too numerous to mention. To this list, I would like to add *Mick Godfrey* and *Gary Capel*, life long friends from England, for their encouragement and help throughout the years. I have to admit that it has fallen on all of these poor souls at one time or another to get me out of some pretty close scrapes.

My family has, through all my years of study, been a solid support on which to lean on in times of crisis. I will never forget the expression of happiness and relief on the faces of my parents after the presentation of the doctorate*.

"So long and thanks for all the fish",

A handwritten signature in black ink, reading "G M Crawley". The signature is stylized, with a long horizontal line extending from the end of the name.

George M. Crawley
(Recently turned Doctor of Chemical Engineering)
St-Etienne, 14th December 1994.

* Available on video.

SOMMAIRE

PREMIÈRE PARTIE : RÉALISATION D'UN CAPTEUR GRANULOMÉTRIQUE

1	1. Introduction
5	2. Rappels Bibliographiques
21	3. Etudes Expérimentales
35	4. Méthodes d'Exploitation des Résultats
71	5. Discussion
85	6. Conclusion

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION DES CRISTAUX EN SUSPENSION

89	7. Introduction
93	8. Rappels Bibliographiques
139	9. Moyens Expérimentaux
159	10. Etudes Expérimentales
191	11. Exploitation et Interprétation des Résultats
211	12. Conclusion

215 Références Bibliographiques

ANNEXES

227	A. Calcul des Coefficients d'Extinction de Mie
239	B. Recherche d'un Minimum d'une Fonction à Deux Paramètres
245	C. Résolution de l'Equation de Bilan de Population (équation 11.26)

251 Liste des Symboles

261 Table des Matières

Résumés

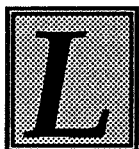
chapitre

Un

*Introduction
à la Réalisation
d'un Capteur
Granulométrique*

A little stream came tumbling from the height,
And straggling into ocean as it might,
Its bounding crystal frolicked in the ray,
And gushed from cliff to crag with saltless spray...

Lord Byron (1788-1824) 'The island' (1823)



L'analyse de la taille des particules dans la gamme micronique/sub-micronique est un sujet d'intérêt considérable pour une large gamme de matériaux, par exemple dans les études de cristallisation (agglomération, germination secondaire [Garside 1985]), des dispersions céramiques, des peintures et des colles, des dispersions polymériques, et de particules de protéines etc. Les propriétés de ces systèmes dispersés sont la plupart du temps liées aussi bien à la taille moyenne des particules qu'à la distribution des tailles. Bien qu'il y ait de nombreuses méthodes disponibles (microscopie électronique, analyse d'image, sédimentation, filtration, granulométrie laser, etc.), la plupart ne sont pas capables de mesurer la gamme complète des tailles et ne sont pas utilisables *in situ*. Pour cette raison, les recherches de techniques nouvelles de mesure en ligne ont toujours leur intérêt.

La turbidimétrie est une mesure de l'affaiblissement de l'intensité de la lumière, dû au phénomène de diffusion, à une longueur d'onde quelconque. Les mesures en ultraviolet-visible sont sensibles aux tailles des particules autour de $1\mu\text{m}$, une gamme qui n'est pas suffisamment couverte par d'autres méthodes granulométriques. Des telles mesures sont simples et rapides, et peuvent être mises en oeuvre *in situ*. Si la sonde est correctement conçue, elle ne perturbe que très peu le système granulométrique.

Le but global de cette étude est de réaliser un capteur granulométrique capable de suivre l'évolution granulométrique *in situ* des particules fines en suspension. Ce rapport est donc divisé en deux parties :

- la première partie (**chapitres 1-6**) concerne la réalisation d'un ensemble turbidimètre et son logiciel capable de calculer la distribution granulométrique d'une suspension homogène de particules fines dans un milieu non-absorbant;
- la deuxième partie (**chapitres 7-12**) présente l'application d'une sonde turbidimétrique *in situ* et le logiciel granulométrique pour une étude de type industriel - la fragmentation des cristaux dans un cristalliseur.

Cette deuxième partie nous a imposé quelques contraintes sur la conception de la sonde et le choix de la méthode de détermination de la distribution granulométrique : l'ensemble devra être capable de mesurer et calculer la distribution granulométrique rapidement, et avec assez de précision.

Dans le **chapitre deux**, des aspects généraux concernant la diffusion de la lumière sont présentés : théorie de Mie, approximations et cas non-idéaux. On y expose, en outre, le calcul de turbidité et son application aux mesures granulométriques. Le chapitre se termine par une présentation générale des méthodes de recherche des paramètres de la distribution granulométrique.

Les moyens expérimentaux (spectrophotomètre et échantillons utilisés) et des mesures réelles des spectres turbidimétriques sont présentés dans le **chapitre trois**. On y compare des

spectres obtenus pour des suspensions monomodales et bimodales à différentes concentrations en nombre de particules.

Le **chapitre quatre** est consacré au calcul des indices relatifs de réfraction et des facteurs d'efficacité de diffusion lumineuse, et leur application à la recherche des paramètres granulométriques. Deux méthodes de calcul y sont présentées : l'une, basée sur une optimisation et l'autre sur une inversion linéaire avec contraintes.

L'efficacité des mesures et l'exploitation des résultats sont discutées dans le **chapitre cinq**. Il est suivi par une conclusion partielle de la première partie (**chapitre six**).

chapitre

Deux

Rappels Bibliographiques

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Indice de réfraction

La diffusion de la lumière d'une particule (théorie de Mie)

Les approximations pour le facteur d'efficacité de diffusion

TURBIDITÉ

Définitions générales

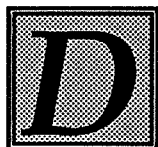
Les cas de non-idéalité pour la modélisation de l'extinction

RECHERCHE DES PARAMETRES GRANULOMÉTRIQUES À PARTIR DES MESURES DE TURBIDITÉ

Méthodes optiques utilisées usuellement en granulométrie

Méthodes turbidimétriques

Démarche adoptée dans ce travail



Dans ce chapitre est présenté un court résumé de la théorie de Mie de diffusion de la lumière par des petites particules. Sa solution pour la détermination de l'intensité de la lumière diffusée est exposée. Les calculs, assez lourds, peuvent faire l'objet de certaines approximations dans quelques domaines d'application. Les limites physiques de la théorie de Mie et leurs conséquences au niveau de l'instrumentation et de l'expérimentation sont passées en revue et discutées. Enfin, ce chapitre se termine par un résumé des travaux déjà effectués dans le domaine de la granulométrie et basés sur les mesures de turbidité.

Dans ce rapport, on utilisera la notation de [Kerker 1969] pour la théorie de Mie.

2.1 LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

L'ouvrage le plus complet disponible sur la diffusion de la lumière par des petites particules a été écrit par [Kerker 1969]. Il décrit beaucoup d'aspects théoriques et pratiques sur la turbidité, et donne une description approfondie de la théorie de Mie. Les algorithmes de calcul des coefficients de diffusion y sont bien traités. Les livres de [Van de Hulst 1957, Borhen & Huffman 1983] font aussi autorité pour l'essentiel sur le sujet. Les bases théoriques sur la diffusion et la turbidité utilisées dans ce rapport sont tirées de ces sources.

2.1.1 Indice de réfraction

Un faisceau de lumière se propageant dans un milieu et rencontrant un deuxième milieu peut y pénétrer en partie. S'il n'est pas normal à la surface de séparation, il subit alors une déviation appelée réfraction. Les propriétés optiques d'un milieu se caractérisent avant tout par un indice absolu de réfraction m_m (c'est à dire par rapport au vide) :

$$m_m(\lambda_0) = n_m(\lambda_0) + ik_m(\lambda_0) \quad (2.1)$$

La partie réelle de l'indice n_m est une mesure de la réfraction. Elle intervient dans la loi de Snell-Descartes [Fleury 1968] qui décrit le changement de direction d'un rayon lumineux passant d'un milieu 1 à un milieu 2 :

$$n_{m1}(\lambda_0) \sin \theta_1 = n_{m2}(\lambda_0) \sin \theta_2 \quad (2.2)$$

avec :

$$\theta_1, \theta_2 = \text{angle fait avec la normale dans le milieu 1, milieu 2}$$

La partie imaginaire k_m de l'indice complexe de réfraction est une mesure de l'absorption de la lumière par le milieu. En utilisant une sphère d'intégration sur un spectrophotomètre classique, il est possible de mesurer l'indice absolu de réfraction imaginaire à partir d'une mesure photométrique directe [Kerker 1969] :

$$a'(\lambda_0) = \frac{1}{z} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) = 4\pi \frac{k_m(\lambda_0)}{\lambda_0} \quad (2.3)$$

L'indice réel et l'indice imaginaire sont par ailleurs liés par la relation de Kramers-Kronig [Inagaki 1977] :

$$n_m(E) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' k_m(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2.4)$$

où l'énergie du photon E et E' sont donné par :

$$E = 1240 / \lambda_0 \quad (2.5)$$

où λ_0 est en [nm] et E est en [eV]. La longueur d'onde λ dans le milieu est calculée par :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{m_m(\lambda_0)} \quad (2.6)$$

Si le milieu est homogène, la lumière va le traverser sans être déviée. Lorsqu'il y a des variations discrètes dans cet indice dues par exemple à des particules en suspension, une partie de la radiation sera diffusée dans toutes les directions. Ce phénomène se caractérise de manière essentielle par un indice de réfraction relatif m :

$$m(\lambda_0) = \frac{n_p(\lambda_0)}{n_m(\lambda_0)} = \frac{n_p(\lambda_0) + ik_p(\lambda_0)}{n_m(\lambda_0)} = m_r(\lambda_0) + im_i(\lambda_0) \quad (2.7)$$

2.1.2 La diffusion de la lumière par une particule (théorie de Mie)

Le phénomène de diffusion de lumière par une particule fait souvent référence à un formalisme issu des premiers travaux théoriques de Huygens, Fresnel et Stokes. Dans cette approche, tout se passe comme si une petite particule illuminée par une onde incidente plane se comportait comme une source de ré-émission d'une onde sphérique. La résolution de [Mie 1908] permet de fixer les limites de ce modèle.

2.1.2.1 Le phénomène d'extinction

Dans le cadre du formalisme "historique", une particule quelconque éclairée par une onde plane u_0 diffuse une onde sphérique :

$$u = \frac{u_0}{ikr} e^{-ikr} S(\theta, \varphi) \quad (2.8)$$

où k est le module du vecteur d'onde, r , θ , φ , sont les coordonnées sphériques du point considéré et S une fonction complexe de θ et φ . Un détecteur de lumière placé loin en aval de la particule reçoit l'onde incidente u et l'onde diffusée u_0 . En terme de flux lumineux capté, la présence de la particule entraîne un phénomène d'extinction d'intensité relative :

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{S(0,0)\} \quad (2.9)$$

Dans le cas de particules absorbantes, l'absorption de la lumière incidente contribue aussi à l'extinction par l'intermédiaire d'un coefficient C_{abs} qui s'ajoute au coefficient de diffusion pure : C_{sca} . On a donc la relation :

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \quad (2.10)$$

On peut remarquer que les coefficients C_{ext} , C_{abs} et C_{sca} sont homogènes à des surfaces et sont donc assimilables à des sections efficaces.

2.1.2.2 Le calcul de Mie

Mie a établi une solution générale des équations de l'électromagnétisme de Maxwell dans le cadre suivant :

- la lumière incidente est une onde plane monochromatique;
- la particule est sphérique de diamètre D , homogène, isotrope, d'indice de réfraction m ;
- le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption.

D'un point de vue mathématique, le problème est celui de la résolution d'une équation aux dérivées partielles assortie de certaines conditions aux limites à l'infini et sur la surface sphérique.

La résolution est analytique. La solution à longue distance ($r \gg$ rayon de la sphère) est cohérente avec le formalisme de Huygens-Fresnel puisqu'on confirme que l'onde diffusée est asymptotiquement sphérique. L'intérêt de l'approche de Mie est de permettre le calcul explicite des coefficients C_{ext} et C_{sca} ; on trouve respectivement :

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad (2.11)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (2.12)$$

On calcule C_{abs} par soustraction.

|| *Remarque* : quand il n'y a pas d'absorption ($C_{\text{abs}} = 0$), on peut montrer que $\text{Re}(a_n + b_n) = |a_n|^2 + |b_n|^2$ et l'on a donc bien $C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}}$.

Les coefficients complexes a_n et b_n apparaissent dans la résolution de Mie lors de la prise en compte des conditions aux limites, ils sont de la forme :

$$a_n = \frac{\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (2.13)$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (2.14)$$

avec :

$$\alpha = \text{taille de particule adimensionnée} \quad (\alpha = \pi D / \lambda) \quad (2.15)$$

$$\beta = m\alpha \quad (2.16)$$

ψ_n et ζ_n sont les fonctions de Ricatti-Bessel définies classiquement à partir des fonctions de Bessel $J_{n+1/2}$ et Neuman $N_{n+1/2}$ qui interviennent lors de la résolution de l'équation différentielle radiale; ψ'_n et ζ'_n sont les dérivées respectives de ψ_n et ζ_n . Davantage de détails sont donnés dans l'annexe A.

2.1.2.3 Les facteurs d'efficacité

Les facteurs d'efficacité respectifs sont définis comme le rapport de leurs aires efficaces sur l'aire de la section transversale de la particule (égale à C_{geom}) :

$$Q_{ext} = C_{ext} / C_{geom} \quad (2.17)$$

$$Q_{sca} = C_{sca} / C_{geom} \quad (2.18)$$

$$Q_{abs} = C_{abs} / C_{geom} \quad (2.19)$$

Pour une sphère :

$$C_{geom} = \pi D^2 / 4 \quad (2.20)$$

On obtient alors :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (2.21)$$

Par la solution de Mie, on trouve :

$$Q_{ext} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad (2.22)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (2.23)$$

On calcule Q_{abs} par soustraction. Le calcul de a_n et b_n est décrit dans l'annexe A. On y présente l'algorithme d'Aden (1951) [Kerker 1969] en utilisant la formulation des dérivées logarithmiques des fonctions de Ricatti-Bessel.

Dans ces calculs, l'indice de réfraction du milieu est toujours considéré comme réel, c'est à dire qu'il n'y a pas d'absorption dans le milieu. Si on n'utilise qu'une gamme des longueurs d'onde où on n'observe pas de bande d'absorption, on peut montrer que :

$$k_p = 0 \quad m_p = n_p \quad (2.24)$$

$$\text{et} \quad Q_{\text{abs}} = 0 \quad Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} \quad (2.25)$$

2.1.3 Les approximations pour le facteur d'efficacité de diffusion

Le calcul de Q_{ext} à partir de la théorie rigoureuse de Mie est valable quelle que soit la taille des particules. Cependant, c'est un calcul difficile et long qui consomme beaucoup de temps d'ordinateur. On peut, quand même, utiliser des approximations basées sur la théorie de Mie pour simplifier ces calculs. On introduit aussi des fonctions plus faciles d'utilisation et nécessitant moins de temps de calcul. Ces fonctions ne sont applicables que dans des domaines limites de α et m , mais approchent avec une précision de 1% la valeur réelle calculée à partir de la théorie de Mie.

Parmi les approximations dont on dispose, il y en a trois qui sont très connues : Schoenburg et Jung, Van de Hulst et Rayleigh-Debye.

Remarque : Pour les valeurs de α comprises entre 0,6 et 25,0 et de m_r supérieures à 1,25, ou quand m est complexe, il n'y a aucune approximation valable et on est obligé d'utiliser la théorie de Mie.

2.1.3.1 Schoenburg et Jung

Cette approximation [Melik & Fogler 1983] est limitée au domaine $0 < \alpha < 0,6$. Cependant, les calculs de Q_{sca} par la théorie de Mie sont très rapides pour les petites valeurs de α , et finalement il est préférable d'utiliser dans ce cas le calcul rigoureux.

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} \alpha^2 \left\{ \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} \right\}^2 \left\{ 1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \left[\frac{m_r^2 - 2}{m_r^2 + 2} \right] \right\} \quad (2.26)$$

2.1.3.2 Van de Hulst

Cette approximation [Melik & Fogler 1983] est bonne pour les valeurs : $\alpha > 25,0$ et $1 < m_r \leq 1,25$.

$$Q_{\text{sca}}(m_r, \alpha) = 2 - 16 \frac{m_r^2 \sin \rho}{(m_r + 1)^2 \rho} + \frac{\alpha + (1 - \cos \rho)}{\rho^2} + 7,53 \frac{(z - m_r)}{(z + m_r)} \alpha^{-0,772} \quad (2.27)$$

avec :

$$\rho = 2 \alpha (m - 1) \quad (2.28)$$

$$z = \left\{ (m^2 - 1) \left(\frac{6\alpha}{\pi} \right)^{2/3} + 1 \right\}^{1/2} \quad (2.29)$$

Comme le temps de calcul des coefficients de Mie augmente considérablement avec la valeur de α , cette fonction est préférable pour les calculs quand α devient grand.

2.1.3.3 Théorie de Rayleigh-Debye

Cette théorie [Kerker 1969, Van de Hulst 1957] utilise des hypothèses simplificatrices sur le modèle de diffusion. Rayleigh considérait la diffusion comme un effet simple d'interférence entre les éléments volumiques du diffuseur. Pour une petite sphère diélectrique :

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^3 \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}^2 \quad (2.30)$$

Cette équation s'applique aux diffuseurs Rayleigh, c'est à dire lorsque $\lambda/D < 20$ ($\alpha < 0,15$) et $1,00 < m < 1,25$. Toutefois dans notre travail le rapport de λ/D est proche de 1, et cette équation ne peut donc pas être appliquée ici.

2.2 TURBIDITÉ

2.2.1 Définitions générales

2.2.1.1 Monodispersions

La turbidité τ d'une suspension de particules est la grandeur de diffusion de la lumière accessible macroscopiquement par la mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau transmis. Pour une suspension monodispersée de N_p particules par unité du volume, l'atténuation de la lumière à la longueur d'onde λ_0 est donnée par :

$$-\frac{dI(\lambda_0)}{dx} = N_p C_{ext}(m, \alpha) I(\lambda_0) \quad (2.31)$$

où $I(\lambda_0)$ est l'intensité de la lumière à l'abscisse x . En intégrant, on obtient :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L} \ln \left\{ \frac{I_0(\lambda_0)}{I_L(\lambda_0)} \right\} = N_p C_{ext}(m, \alpha) \quad (2.32)$$

La turbidité est donc considérée comme une pseudo-absorbance et, pour les faibles concentrations, peut être approchée par la loi de Beer-Lambert. En introduisant le coefficient d'efficacité d'extinction, on aura :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi D^2}{4} N_p Q_{ext}(m, \alpha) \quad (2.33)$$

On utilise souvent la fraction volumique ϕ :

$$\phi = \frac{V_{particules}}{V_{totale}} = \frac{\pi D^3}{6} N_p = \frac{\alpha^3 \lambda^3}{6\pi^2} N_p \quad (2.34)$$

On peut donc obtenir une turbidité adimensionnée :

$$\frac{\tau(\lambda_0)\lambda}{\phi} = \frac{3\pi Q_{\text{ext}}(m, \alpha)}{2\alpha} \quad (2.35)$$

2.2.1.2 Polydispersions

Maintenant, quand la suspension de particules ne peut plus être considérée comme monodispersée (c'est-à-dire que toutes les particules n'ont pas le même diamètre), on aura :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty Q_{\text{ext}}(m, \alpha) f(D) D^2 \cdot dD \quad (2.36)$$

avec :

$f(D)$ = distribution de taille des particules [$\# \cdot \text{cm}^{-4}$]

Le nombre total des particules est donné par :

$$N_p = \int_0^\infty f(D) \cdot dD \quad (2.37)$$

En utilisant la notation adimensionnée, on obtiendra :

$$\frac{\tau(\lambda_0)\lambda}{\phi} = \frac{3\pi}{2} \frac{\int_0^\infty Q_{\text{ext}}(m, \alpha) g(\alpha) \alpha^2 \cdot d\alpha}{\int_0^\infty g(\alpha) \alpha^3 \cdot d\alpha} \quad (2.38)$$

avec :

$g(\alpha)$ = distribution normalisée des particules

$$\text{c'est à dire que} \quad \int_0^\infty g(\alpha) \cdot d\alpha = 1 \quad (2.39)$$

2.2.2 Les cas de non-idéalité pour la modélisation de l'extinction

Dans notre étude, nous ne considérons que des effets de diffusion simple, c'est-à-dire qu'après la rencontre entre le faisceau incident et la particule, la radiation diffusée traverse le milieu sans rencontrer d'autre particule. Cependant, il y a plusieurs autres facteurs qui peuvent intervenir sur la précision des mesures effectuées; fréquemment, la plus grande difficulté rencontrée en turbidimétrie est lorsque la loi de Beer-Lambert n'est plus valable. Un tel problème est déjà connu en colorimétrie où, en effet, le plus souvent, la gamme linéaire est limitée par la lumière parasite (même aux faibles niveaux) présente dans le spectrophotomètre.

2.2.2.1 Diffusion multiple

Elle apparaît quand les particules reçoivent de la lumière diffusée par une autre particule. Quand le nombre de particules est faible, l'effet est peu important et peut être négligé, mais quand il est élevé, cet effet devient très important. [Melik & Fogler 1983] proposent de ne pas en

tenir compte quand la fraction volumique ϕ ne dépasse pas 0,002.

2.2.2.2 Diffusion ordonnée ("Dependent scattering")

Si les positions des particules ne sont pas aléatoires, l'interférence globale entre des ondes diffusées par ces particules n'est pas nulle. Un tel effet s'appelle la diffusion ordonnée et peut être évité en utilisant un mélange bien agité.

2.2.2.3 Diffusion secondaire

C'est un effet assimilable à celui de la lumière parasite. Il provient des objets à l'extérieur du volume de suspension qui sont illuminés par la lumière incidente. Les réflexions de la lumière sur les parois de la cuve de mesure peuvent être considérées comme de la diffusion secondaire.

2.2.2.4 La diffusion directe vers le détecteur ("Forward scattering")

(a) Correction du coefficient de diffusion

Quand un capteur est utilisé pour mesurer la transmission à travers une suspension, il détecte une partie de la lumière diffusée dans un cône de demi-angle ω , appelé l'angle d'acceptance (voir plus loin dans le texte). Même quand ω est petit, l'influence de la lumière diffusée est importante. Cet effet est à prendre en compte dès que $\omega\alpha > 0,2$ (ω en radians). Pour $\omega < 5^\circ$, on peut utiliser une correction C_q sur $Q(\alpha, m)$:

$$Q_{sca}^* = Q_{sca} - C_q \quad (2.40)$$

[Deepak & Box 1978a, 1978b] montrent que Q_{abs} n'est pas affecté par la valeur de ω , donc pour Q_{ext} on trouve :

$$Q_{ext}^* = Q_{sca}^* + Q_{abs} \quad (2.41)$$

C_q peut être trouvé à partir de la théorie de base de la diffusion :

$$C_q = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\omega [i_1(\xi) + i_2(\xi)] \sin \xi \cdot d\xi \quad (2.42)$$

La somme $[i_1(\xi) + i_2(\xi)]$ est l'intensité totale de la lumière diffusée dans une direction définie par l'angle ξ quand le faisceau est d'intensité unité (l'angle ξ est l'angle entre la direction d'observation et la direction du faisceau incident). Le calcul rigoureux de cette expression est donné par [Deepak & Box 1978a, 1978b] pour les systèmes monodispersés et polydispersés. Une telle solution est compliquée à utiliser et les calculs sont lents, on utilisera plutôt l'approximation suivante :

$$C_q = F(m_r, \alpha) R(\omega\alpha) \quad (2.43)$$

avec :

$$F(m_r, \alpha) = 0,25 \{ B^2(m_r, \alpha) + Q_{sca}^2(m_r, \alpha) \}$$

$$R(\omega\alpha) = 1 - J_0^2(\omega\alpha) - J_1^2(\omega\alpha)$$

$$B(m_r, \alpha) = -16 \frac{m_r^2 \cos \rho}{(m_r + 1)^2 \rho} + 4 \frac{m_r \sin \rho}{\rho^2} - 4,2 \frac{(z - m_r)}{(z + m_r)} \alpha^{-0,772}$$

ρ et z sont définis plus haut. J_0, J_1 sont des fonctions de Bessel du premier type d'ordres zéro et un respectivement. L'approximation est valable pour $\rho > 2,5$ et $1 < m_r < 1,25$. En utilisant cette approximation, Walstra [Melik & Fogler 1983] a obtenu des répartitions de taille de particules plus significatives. Pour obtenir des mesures des coefficients d'efficacité qui soient justes, ω ne doit pas dépasser 5° .

(b) Effet sur la mesure de turbidité

Un système optique est nécessaire pour mesurer le rapport I_0/I_L afin de calculer la turbidité τ . Ceci implique que I_L est la lumière non diffusée par les particules; en théorie, un instrument idéal ne mesure pas la lumière diffusée, mais la lumière transmise. En réalité, un détecteur récupère aussi la lumière diffusée en avant (d'intensité I_F), qui peut être considérée comme une lumière parasite :

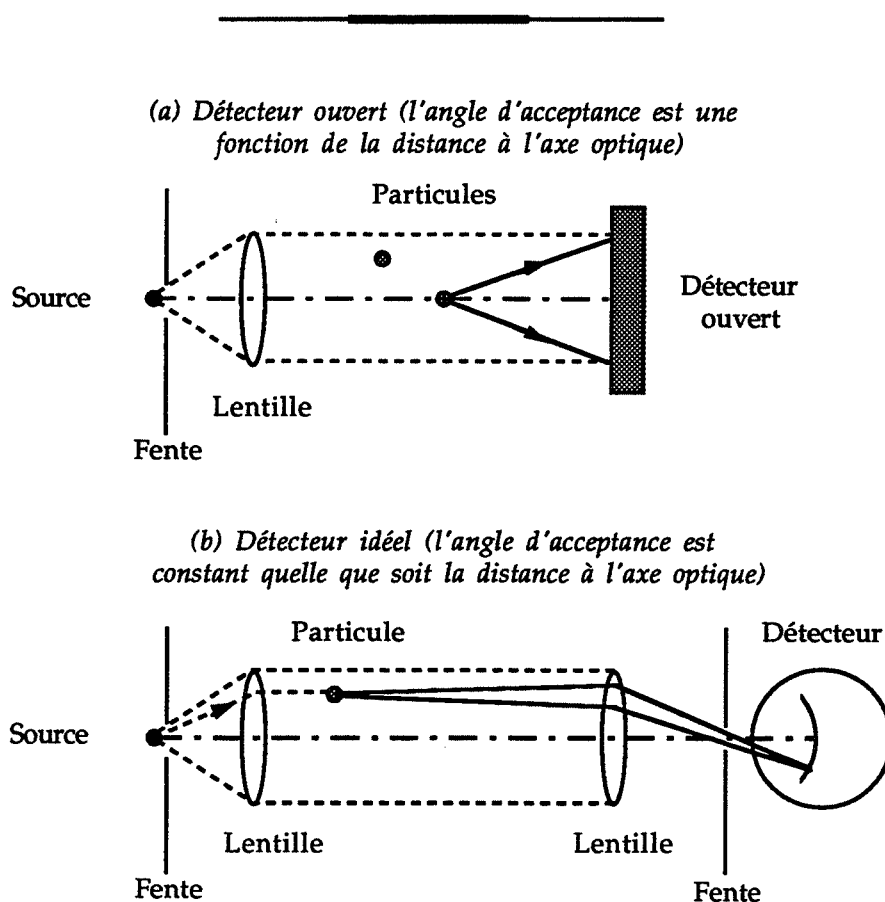


Figure 2.1 : Le schéma présente deux systèmes optiques pour mesurer la turbidité, d'après [Deepak & Box 1978a]

$$\tau^* = \frac{1}{L} \ln \left\{ \frac{I_0}{I_L + I_F} \right\} \quad (2.44)$$

Dans ce cas là, la turbidité mesurée τ^* va être toujours plus petite que la turbidité réelle τ c'est-à-dire $\tau^* < \tau$. Pour tenir compte de cet effet dans les calculs de turbidité à partir de la diffusion de la lumière, il faut corriger la valeur de Q_{sca} en utilisant la relation de Walstra dans (2.40 et 2.43).

(c) Le choix du système optique

Le schéma de la figure 2.1 montre deux montages théoriques dans lesquels il y a toujours un faisceau collimaté. Dans chaque cas, il y aura toujours un peu de la lumière diffusée en avant qui va entrer dans le détecteur. La figure 2.1 (a) montre un système de détecteur ouvert dans lequel l'angle ω est une fonction de la distance à l'axe optique du système. Un tel système est trop compliqué à modéliser complètement. Le cas qui se rapproche du cas idéal (présenté sur la figure 2.1 (b)) est un système de lentilles et de fentes. Cet effet est caractérisé par un angle d'ouverture fini ω du détecteur. [Deepak & Box 1978a] ont montré que cet angle est toujours constant pour une particule quelle que soit sa position dans la cuve.

2.3 RECHERCHE DES PARAMÈTRES GRANULOMÉTRIQUES À PARTIR DES MESURES DE TURBIDITÉ

2.3.1 Méthodes optiques utilisées usuellement en granulométrie

Les méthodes optiques de granulométrie sont nombreuses et diverses. Parmi elles, les méthodes de corrélation de photons / diffusion dynamique de lumière (pour les grains inférieurs à $1\mu\text{m}$), la turbidimétrie (autour de $1\mu\text{m}$) et la diffraction Fraunhofer (grains supérieurs à $1\mu\text{m}$, voir le chapitre 9) ont connu des succès commerciaux. Chacune est sensible à une gamme limitée de tailles et possède ses propres avantages et inconvénients. Dans cette partie, on va se concentrer sur les méthodes de turbidimétrie.

Les mesures turbidimétriques sont faciles, reproductibles, utilisent des composants relativement peu chers, et se prêtent bien à la conception des capteurs en-ligne voire in-situ. Les granulomètres disponibles dans le commerce se servent souvent de la turbidimétrie couplée avec une deuxième mesure physique ou une classification des particules, par exemple :

- un étalonnage simple des échantillons de granulométrie connue
- un fractionnement hydrodynamique soit par centrifugation (ou sédimentation) soit par chromatographie hydrodynamique
- une mesure de la fraction volumique par la gravimétrie ou la densimétrie (voir plus loin dans le texte).

Toutes ces méthodes ne fonctionnent que dans les suspensions diluées où la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Il y a aussi de plus en plus de recherches effectuées sur les suspensions chargées (voir par exemple [Ishimaru 1978]).

2.3.2 Méthodes turbidimétriques

La recherche sur l'estimation des paramètres granulométriques à partir des mesures de turbidité ne cesse pas depuis quarante ans. Pendant cette période, un certain nombre de méthodes ont été proposées. Cependant, malgré les nombreuses études effectuées, cette estimation reste un problème très difficile. Du fait de la nature oscillatoire de la courbe du coefficient d'extinction (voir la partie 4.1.2), une valeur du coefficient d'extinction peut correspondre à plusieurs valeurs de α . S'il n'existe pas a priori des informations sur la distribution granulométrique de l'échantillon, des mesures de turbidité à plusieurs longueurs d'onde sont nécessaires, afin d'avoir l'unicité de la solution.

Dans presque tous les articles, les chercheurs observent que même la présence de petites quantités de bruit dans les mesures est suffisante pour induire de grandes erreurs dans les paramètres granulométriques estimés. [Yamamoto & Tanaka 1968] ont reconnu que le problème de recherche des paramètres granulométriques à partir de la turbidimétrie est mal-conditionné.

Plusieurs controverses sont devenues apparentes sur la gamme de tailles sensibles à la turbidimétrie en général, par exemple deux auteurs ont essayé d'estimer des paramètres granulométriques en utilisant des variantes de la méthode des résidus ("*residuals*") (décrite plus loin dans cette partie) :

- [Maxim & coll 1969] affirment qu'en travaillant dans le domaine ($m_r = 1,1$ et $D < 1\mu\text{m}$) avec des vraies mesures turbidimétriques, il n'est pas possible de retrouver des paramètres granulométriques;
- [Zollars 1980] a utilisé une simulation *sans erreur expérimentale ajoutée* et il a bien retrouvé les paramètres granulométriques de départ. Il en a conclu que les travaux publiés antérieurement n'étaient pas assez précis.

[Kourti & MacGregor 1991b] ont essayé de résoudre ces conflits et montré que chaque auteur avait raison dans le cas qu'il examinait. En revanche, ils avaient tort d'extrapoler leurs résultats sur d'autres domaines d'utilisation. [Kourti & MacGregor 1991b] expliquent qu'il est impossible de généraliser une méthode de calcul à un domaine de (m, α) quelconque. Ils préconisent plutôt de faire des essais ponctuels d'une méthode sur le système solide / liquide à étudier avant d'en tirer une conclusion sur la fiabilité de cette méthode.

On présente ci-dessous trois méthodes de calcul utilisant des mesures de turbidité : les méthodes de diamètre apparent, des résidus et d'inversion linéaire (les deux dernières méthodes sont décrites en détail dans le chapitre quatre).

2.3.2.1 Méthode du diamètre apparent

Parmi les méthodes les plus anciennes, celle du diamètre apparent est utilisée fréquemment et décrite déjà en détail par [Meehan & Beattie 1960]. La suspension est traitée comme une distribution monodisperse et l'équation (2.35) est utilisée pour trouver un diamètre "apparent". Ce diamètre peut être lié expérimentalement au diamètre pondéré de masse des particules pour $\alpha < 0,5$ quelle que soit la valeur de m [Kourti & coll 1991a]. L'idée est très simple et utile surtout pour les suspensions qui ne sont évidemment pas trop polydisperses. La méthode exige la connaissance de la fraction volumique et des mesures de turbidité à une longueur d'onde pour les particules très petites (domaine Rayleigh où Q_{ext} varie d'une façon monotone) ou à deux longueurs d'onde pour les particules plus grosses.

2.3.2.2 Méthodes des résidus (et d'optimisation)

Plusieurs auteurs se servent de la méthode des résidus (décrite dans la partie 4.2.1) pour trouver une distribution polydisperse. [Zollars 1980] a estimé une distribution granulométrique log-normale en utilisant des mesures de turbidité à 300 nm et 600 nm avec la connaissance de la fraction volumique. Cela a été utilisé pour suivre la production des particules de latex dans un réacteur agité. Une méthode triangulaire d'optimisation (probablement de simplex) a été utilisée pour trouver la distribution granulométrique, mais la durée du calcul n'est pas donnée. Son article expose les difficultés rencontrées lorsqu'on applique une méthode d'optimisation sur cette sorte de problème.

[Melik & Fogler 1983] ont aussi utilisé deux longueurs d'onde pour retrouver les distributions gamma et log-normale. En introduisant la notion d'exposant de longueur d'onde, ils ont montré que la connaissance de la fraction volumique des particules n'était pas requise. [Kourti & MacGregor 1991b] contestent que le calcul sans fraction volumique soit possible en utilisant moins de trois longueurs d'onde. Malgré ce problème, cet article donne beaucoup de renseignements sur les mesures de turbidité, les cas non-idéaux et le calcul de Q_{sca} .

La méthode des rapports de turbidité en utilisant des mesures de turbidité à trois longueurs d'onde est une variante de la méthode des résidus qui, en théorie, n'exige pas l'emploi de la fraction volumique. En général, les auteurs [Maxim & coll 1969, Kourti & coll 1991a] ont rapporté que cette méthode est très peu stable à l'égard des erreurs de mesure.

2.3.2.3 Méthodes d'inversion linéaire

La recherche des paramètres granulométriques peut être présentée comme un problème linéaire (voir la partie 4.2.2). [Yamamoto & Tanaka 1968] montrent que cela conduit à une matrice quasi-singulière qui est donc très difficile à inverser (problème mal-conditionné). En utilisant une méthode d'inversion linéaire de [Twomey 1977] et [Phillips 1962], ils ont cependant réussi à calculer la distribution granulométrique d'aérosols. La méthode

d'inversion linéaire est expliquée en détail par [Twomey 1977].

[Eliçabe & Garcia-Rubio 1989], en identifiant l'équation (2.36) à une intégrale de Fredholm du premier type, ont utilisé une méthode d'inversion linéaire similaire. Ils l'ont appliquée au cas spécifique des suspensions de latex dans l'eau. Un spectre de turbidité est simulé en utilisant une gamme spectrale de 200-900nm (avec une résolution de 1 nm) et une distribution granulométrique log-normale. Pour simuler les résultats expérimentaux ils ajoutent 3% (valeur maximum de turbidité) de bruit de fond aléatoire aux spectres simulés. Les distributions monomodale et bimodale sont aussi retrouvées. Cet article montre qu'il est possible, au moins numériquement, de calculer des distributions réelles (sans modèle de référence) à partir de mesures turbidimétriques spectrales.

L'utilité de la méthode d'inversion linéaire est vérifiée par [Brandolin & coll 1991a] en utilisant cette méthode sur des mesures réelles et en comparant les résultats avec des distributions obtenues par une technique de photosédimentation. La technique de validation croisée est utilisée pour sélectionner le paramètre de contrainte γ (l'utilisation de γ est expliquée dans la partie 4.2.2).

En résumé, dans nos recherches bibliographiques, nous n'avons trouvé que quelques méthodes utilisant le spectre entier de turbidité; de même, le suivi expérimental en-ligne des spectres turbidimétriques est rarement pratiqué.

2.3.3 Démarche adoptée dans ce travail

A l'époque où ce projet a été conçu, on disposait de deux mesures de turbidité à deux longueurs d'onde fournies par des phototrodes de Mettler à 550nm et 660nm. Ces capteurs ont été utilisés dans des études sur l'agglomération [Masy 1991a] et sur la germination secondaire [Triboulet 1991]. Ces expériences ont été configurées pour l'exploitation des signaux de turbidité par la méthode des résidus (en connaissant la fraction volumique).

Depuis lors, notre matériel a bien évolué et maintenant nous disposons des plusieurs spectrophotomètres à barrette de photodiodes (commerciaux et d'autres développés au laboratoire). On peut maintenant obtenir des informations de turbidité pour 256 à 611 longueurs d'onde dans la gamme de 190 à 800nm avec un balayage de spectre réalisé en moins d'une seconde. Nous disposons aussi des sondes à fibres optiques (voir le chapitre neuf) pour effectuer les mesures *in situ*. Nous avons pu ensuite comparer la méthode des résidus à une méthode plus évoluée - la méthode d'inversion linéaire. Le fait que cette méthode est capable de fonctionner sans connaissance de la fraction volumique se prête bien à l'utilisation in-situ, dans un cristalliseur par exemple. Les montages utilisés et les premiers résultats expérimentaux de nos montages ont été exposés par [Cournil & coll 1990, 1992].

chapitre

Trois

Études Expérimentales

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

**Suspensions de latex de polystyrène dans l'eau
Spectrophotomètre UV-visible**

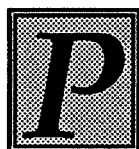
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Objectifs

Distributions monodispersées

Distributions bimodales

Effets des interférents



our valider la théorie de Mie et en définir le champ d'application et les limites, il est nécessaire de faire une comparaison entre les spectres turbidimétriques simulés et réels.

Pour cela, nous avons réalisé des mesures sur des suspensions monomodales et bimodales de latex de polystyrène dans l'eau à l'aide d'un spectrophotomètre commercial modifié.

3.1. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1.1. Suspensions de latex de polystyrène dans l'eau

On a utilisé des suspensions monodispersées de latex de polystyrène dans l'eau. Un tel système est très bien caractérisé; c'est à dire que la granulométrie est déjà déterminée (mesurée chez le fournisseur Sigma pour les particules supérieures à $1\mu\text{m}$ sous un microscopique optique / analyse d'images), et l'indice de réfraction est connu comme une fonction de la longueur d'onde (voir la partie 4.1.1).

Le latex de polystyrène (Sigma) est livré dans des suspensions dans l'eau diluées à 10% en poids et sous forme d'échantillons de 2ml. Les prises d'essais sont préparés en utilisant une micropipette pour prélever 1ml directement de la bouteille, suivi par des dilutions successives pour obtenir les concentrations voulues. L'eau ultra pure (milli-Q), filtrée par membrane à $0,2\mu\text{m}$, a été utilisée pour effectuer les dilutions. Les suspensions obtenues sont dispersées par une sonde à ultrasons. Etant donné que les suspensions sont presque monodispersées, le nombre des particules peut être calculé par la relation :

$$N_p = 6 \times 10^8 \frac{V_s}{\pi D^3 V_m} \quad (3.1)$$

avec

N_p = Nombre de particules [ml^{-1}]

V_s = Volume de suspension de latex diluée à 10% poids [μl]

D = Diamètre des billes de latex [μm]

V_m = Volume de l'eau ajoutée [ml]

Puisque $V_m \gg V_s$, on a négligé le volume de latex ajouté dans le volume total. L'hypothèse implicite est que les particules sont sphériques. La masse volumique de latex est proche de 1g/ml .

Une cellule en silice (avec un trajet optique de 1cm et un volume de $2,1\text{ml}$) est utilisée pour mesurer les spectres de turbidité de 190 à 800nm . Des spectres d'une telle étendue sont intéressants car le polystyrène absorbe aux longueurs d'onde inférieures à 400nm (voir le chapitre quatre).

Pour chaque échantillon, le spectre turbidimétrique se calcule en faisant la moyenne de 20

spectres. Un blanc est fait tous les 5 échantillons. On n'a été gêné ni par une réaction ni par une agglomération (très lente), mais il y a des problèmes de sédimentation surtout pour les grosses particules et donc une évolution du spectre avec le temps. Pour éviter la sédimentation, les solutions sont toujours bien dispersées sous ultrasons avant d'être mises dans la cellule de mesure.

3.1.2 Spectrophotomètre UV-visible

3.1.2.1 Description générale

Pour déterminer des spectres turbidimétriques, on a utilisé le spectrophotomètre Beckman DU-7500. Ce spectrophotomètre est basé sur un système optique fixe (voir la figure 3.1) : la lumière polychromatique de deux sources (UV : lampe deutérium; visible : lampe tungstène) traverse l'échantillon et tombe sur un réseau holographique. Le réseau disperse la lumière en constituants spectraux et la renvoie sur une barrette linéaire des photodiodes (512 éléments). Une relation linéaire existe entre la longueur d'onde et chaque élément (pixel) de la barrette reçoit une lumière de longueur d'onde définie. Le domaine de travail du spectrophotomètre est entre 190-800nm. En utilisant une interpolation linéaire, les données sont présentées avec une résolution de 1nm (c'est à dire 611 longueurs d'onde).

3.1.2.2 Avantages et inconvénients

Un tel spectrophotomètre présente quelques avantages :

- Le temps de mesure d'un spectre entier est très court (100ms). Ainsi, bien que le spectrophotomètre soit mono-faisceau, la dérivée de l'intensité de la lampe est éliminée (petit écart de temps entre le blanc et l'échantillon).

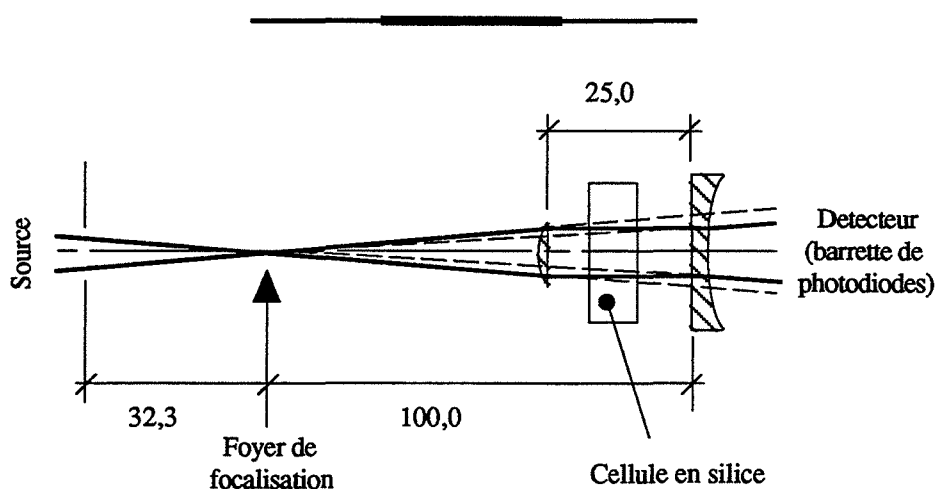


Figure 3.1 : Schéma de la modification du trajet optique du spectrophotomètre Beckman DU-7500 pour collimater le faisceau dans la zone de mesure.

- Moyenne sur des balayages multiples : si on fixe le temps d'intégration de la barrette à 2s, 20 spectres sont accumulés et la moyenne est calculée; ce qui permet d'augmenter le rapport signal/bruit.
- Grâce au système optique inversé (c'est à dire que le réseau est placé après l'échantillon) et au petit angle d'acceptance, on n'a pas besoin d'un couvercle sur le compartiment de l'échantillon. Cela nous donne assez d'espace et de liberté pour modifier le trajet optique du système.

La lumière parasite est très faible mais empêche de travailler aux absorbances fortes; on ne peut pas dépasser une absorbance de 2,5 (base 10), mais même dans ce cas on peut constater un bruit important dans le spectre mesuré. Bien sûr, aux longueurs d'onde voisines de l'ultraviolet (190-250nm), l'absorbance maximum exploitable est encore diminuée.

La mesure de turbidité des suspensions de particules entraîne un problème particulier : en effet, l'addition de particules dans l'eau modifie légèrement l'indice de réfraction global de l'échantillon. Un tel phénomène décale le spectre d'intensité mesurée.

3.1.2.3 Collimation du faisceau

Nous avons dû modifier le trajet optique normal du Beckman qui traverse la zone d'échantillon car la diffusion divergente récupérée par le détecteur est assez grande dans ce système (voir la figure 3.1). On a vu dans la partie 2.2.2.4 que l'existence d'une divergence induisait des écarts à la théorie de Mie, qu'on ne sait corriger qu'imparfaitement. On remédie à cette divergence en utilisant deux lentilles en silice. La première collimate le faisceau, et la deuxième le remet au même angle qu'auparavant. La perte de lumière est à peu près de 10%. L'angle fini d'acceptance ω , ainsi obtenu est très faible. La modification du faisceau a été calculée pour la longueur d'onde de référence de $\lambda_0 = 546,1\text{nm}$ (ce qui correspond à la raie verte d'une lampe Hg). Théoriquement, ω devrait être égal à zéro pour cette longueur d'onde.

3.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.2.1 Objectifs

Les objectifs des expériences présentées ici étaient les suivants :

- *Vérification de la reproductibilité de la forme du spectre et de la loi de Beer-Lambert*
Mesurer les spectres turbidimétriques pour différents diamètres et nombres de particules de latex.
- *Distributions bimodales*
Mesurer les spectres turbidimétriques des mélanges de particules de tailles intermédiaires.

Indice	D ₁ [μm]	C ₁ [μl / 100ml]	D ₂ [μm]	C ₂ [μl / 100ml]
A 1	0,60	5	0,778	10
A 2	0,60	10	0,778	10
A 3	0,60	10	0,778	5
B 1	0,60	2,5	1,06	10
B 2	0,60	1	1,06	10
B 3	0,60	1	1,06	5
C 1	0,60	0,5	3,134	20
C 2	0,60	0,1	3,134	20
C 3	0,60	0,1	3,134	10
D 1	0,778	2,5	1,06	10
D 2	0,778	5	1,06	10
D 3	0,778	1	1,06	10
E 1	1,06	1	3,134	10
E 2	1,06	1	3,134	20
E 3	1,06	0,5	3,134	20
F 1	0,778	0,5	3,134	20
F 2	0,778	0,5	3,134	10
F 3	0,778	0,1	3,134	10

Tableau 3.1 : Concentrations des suspensions bimodales de latex de polystyrène dans l'eau (les concentrations sont exprimées en microlitres de suspension 10% masse de billes de latex dans 100ml eau).

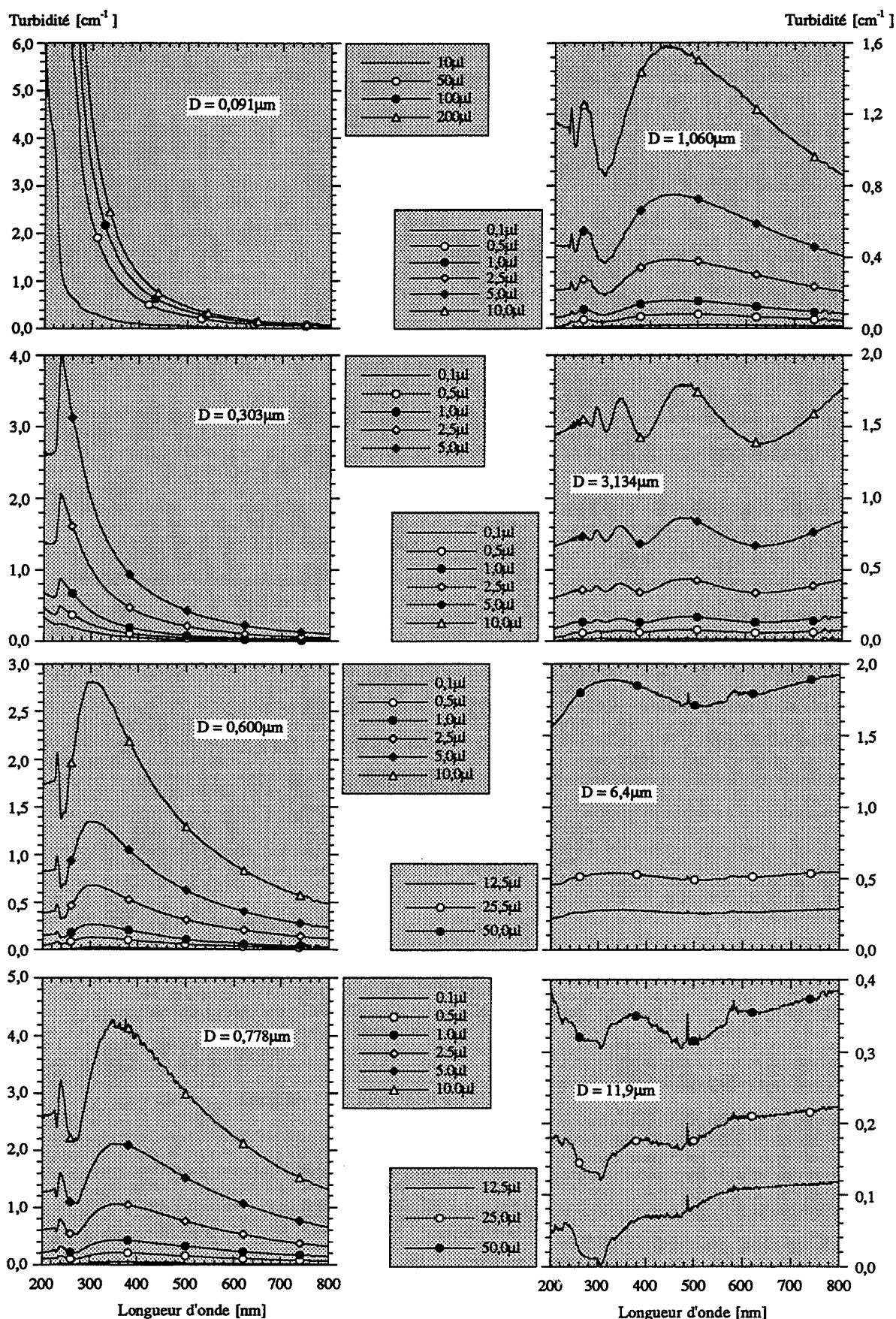


Figure 3.2 : Spectres turbidimétriques mesurés pour des billes de latex en suspension dans l'eau. Les concentrations correspondantes sont affichées dans chaque légende en μl de suspension 10% masse de latex dans 100ml d'eau.

- *Effet des interférents*

Observer, sur les spectres turbidimétriques, l'effet des mélanges des particules de tailles intermédiaires avec des particules très grosses ou très petites. En principe, des distributions bimodales très écartées peuvent être retrouvées dans une application réelle.

3.2.2 Suspensions monodispersées

3.2.2.1 Variation de la forme du spectre en fonction de la concentration des particules

Les spectres turbidimétriques entre 190nm et 800nm ont été mesurés sur des suspensions de latex monodispersées à différentes tailles et nombres de particules (voir la figure 3.2).

Aux fortes concentrations de latex, les limites du spectrophotomètre sont atteintes, par exemple au diamètre de 0,091 μm dans la gamme de 190-300nm à une concentration de 200 μl / 100ml. Au-delà d'une turbidité de 6 cm^{-1} le spectre devient de moins en moins exploitable, jusqu'à 12 cm^{-1} où une saturation du signal est apparente.

Sur la figure 3.3, on montre la superposition des spectres divisés par leurs valeurs efficaces (racine carrée de la somme des valeurs carrées de turbidité de tout le spectre). Cela a l'avantage de montrer la répétabilité de la forme des spectres en fonction de la concentration. A priori, la forme doit être la même quelle que soit la concentration (elle ne dépend que de m et de α). Pour la plupart des cas dans la gamme 300-800nm, cela est vérifié. Cependant, dans la gamme de 190-300nm et surtout aux faibles concentrations, la forme n'est pas toujours reproductible car la limite de détection du spectrophotomètre est atteinte.

En résumé, le spectre turbidimétriques contient beaucoup d'information (la forme de spectre est unique et bien marquée) quand la taille des particules est intermédiaire (autour de 1 μm), mais beaucoup moins bien quand le diamètre est inférieur à 0,1 μm ou supérieur à 10 μm .

3.2.2.2 Les courbes de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert énonce que la variation de l'absorbance (à une longueur d'onde donnée) avec la concentration est linéaire. On a tracé les courbes de Beer-Lambert des expériences présentées dans la partie 3.2.2.1 à plusieurs longueurs d'onde (voir la figure 3.4). En général, il existe une relation linéaire entre le nombre de particules et la turbidité correspondante à une longueur d'onde donnée. Cependant, à $D = 0,091\mu\text{m}$, les graphes sont courbés à cause de la diffusion multiple aux fortes concentrations. De même, aux diamètres de 6,4 μm et 11,9 μm , les courbes ont des pentes croissantes avec le nombre des particules, à cause de problème de sédimentation.

3.2.3 Distributions bimodales

Sur la figure 3.5, on présente les spectres turbidimétriques mesurés en utilisant des mélanges de particules de différents diamètres, pour donner les distributions bimodales de tailles de particules intermédiaires, c'est à dire autour de $1\mu\text{m}$ (voir le tableau 3.1 pour les concentrations). En général, les spectres mesurés sont des superpositions des spectres de constituants individuels.

3.2.4 Effets des interférents

Dans certaines applications industrielles, on peut prévoir de plonger une sonde turbidimétrique dans un cristalliseur en continu pour suivre, par exemple le phénomène de germination primaire et secondaire des cristaux. Dans un tel environnement, la distribution granulométrique est assez dispersée, et donc certaines particules de la suspension auront des tailles beaucoup plus grandes ou plus petites que celles mieux détectées par la sonde turbidimétrique (voir la partie 3.2.2).

Sur la figure 3.6, on présente les spectres turbidimétriques mesurés pour les diamètres de latex de $0,778\mu\text{m}$, $1,06\mu\text{m}$ et $3,14\mu\text{m}$ (détectées par le turbidimètre) avec un ajout de plusieurs concentrations d'interférents (nous appelons ainsi des particules ayant des tailles pour lesquelles le turbidimètre n'est pas très sensible); voir le tableau 3.2 pour les concentrations. Les spectres montrent qu'aux concentrations d'interférents basses et moyennes (2 et $20\mu\text{l} / 100\text{ml}$ eau) la contribution est assez négligeable. A une concentration assez importante ($200\mu\text{l} / 100\text{ml}$ eau) la forme du spectre n'est pas trop modifiée, à part un décalage vers le haut.

Indice	D ₁ [μm]	C ₁ [μl / 100ml]	D ₂ [μm]	C ₂ [μl / 100ml]
A 1	0,778	25	0,091	0
A 2	0,778	25	0,091	2
A 3	0,778	25	0,091	20
A 4	0,778	25	0,091	200
B 1	0,778	25	11,9	0
B 2	0,778	25	11,9	2
B 3	0,778	25	11,9	20
B 4	0,778	25	11,9	200
C 1	1,06	50	0,091	0
C 2	1,06	50	0,091	2
C 3	1,06	50	0,091	20
C 4	1,06	50	0,091	200
D 1	1,06	50	11,9	0
D 2	1,06	50	11,9	2
D 3	1,06	50	11,9	20
D 4	1,06	50	11,9	200
E 1	3,134	50	0,091	0
E 2	3,134	50	0,091	2
E 3	3,134	50	0,091	20
E 4	3,134	50	0,091	200
F 1	3,134	50	11,9	0
F 2	3,134	50	11,9	2
F 3	3,134	50	11,9	20
F 4	3,134	50	11,9	200

Tableau 3.2 : Concentrations des suspensions bimodales de latex de polystyrène dans l'eau pour démontrer l'effet des interférents sur les spectres de turbidité (les concentrations sont exprimées en microlitres de suspension 10% masse de billes de latex dans 100ml eau).

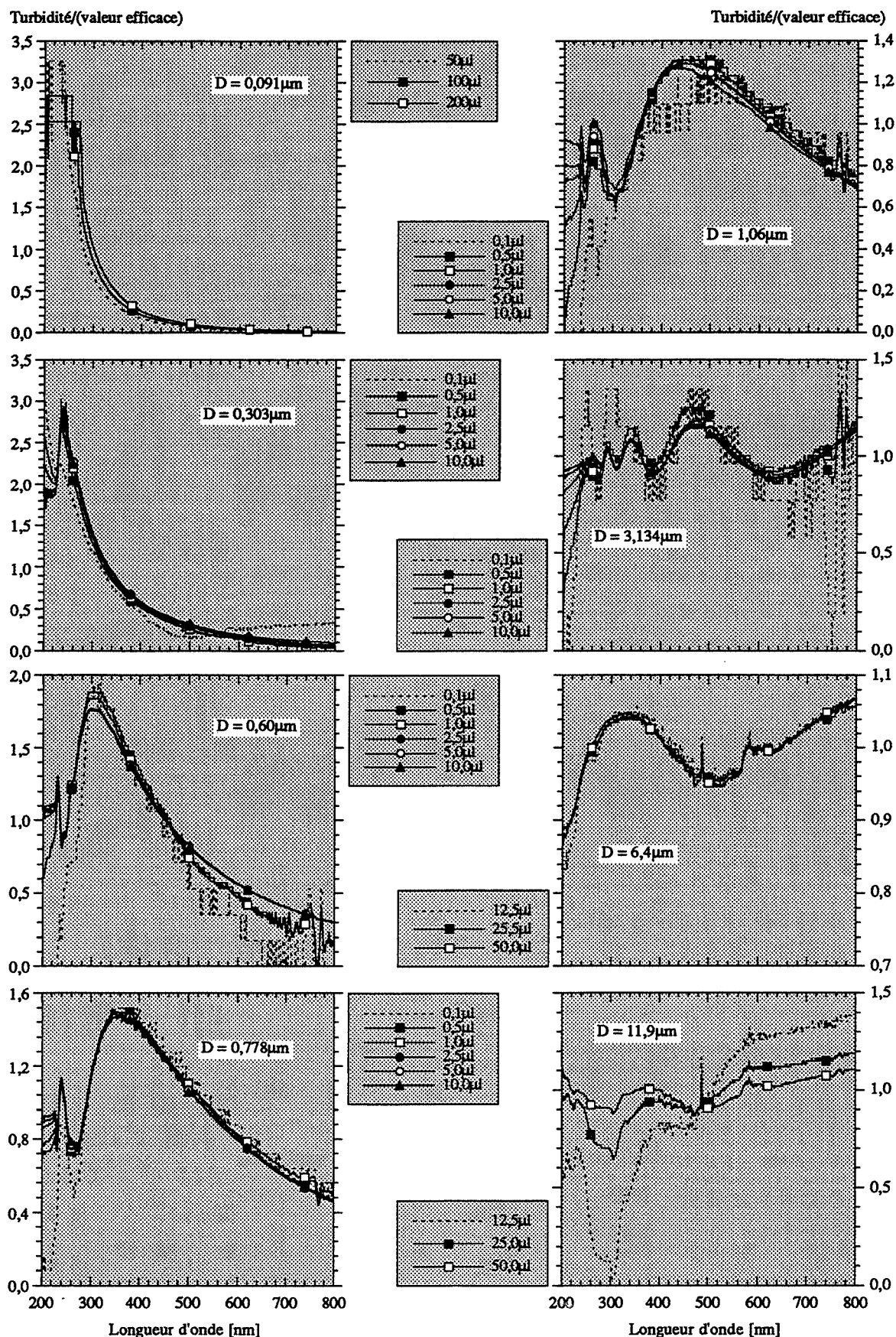


Figure 3.3 : Reproductibilité de la forme des spectres mesurés. Spectres (voir figure 3.2) divisés par leur valeur efficace. Les concentrations correspondantes sont affichées dans chaque légende en μl de suspension 10% masse de latex dans 100ml d'eau.

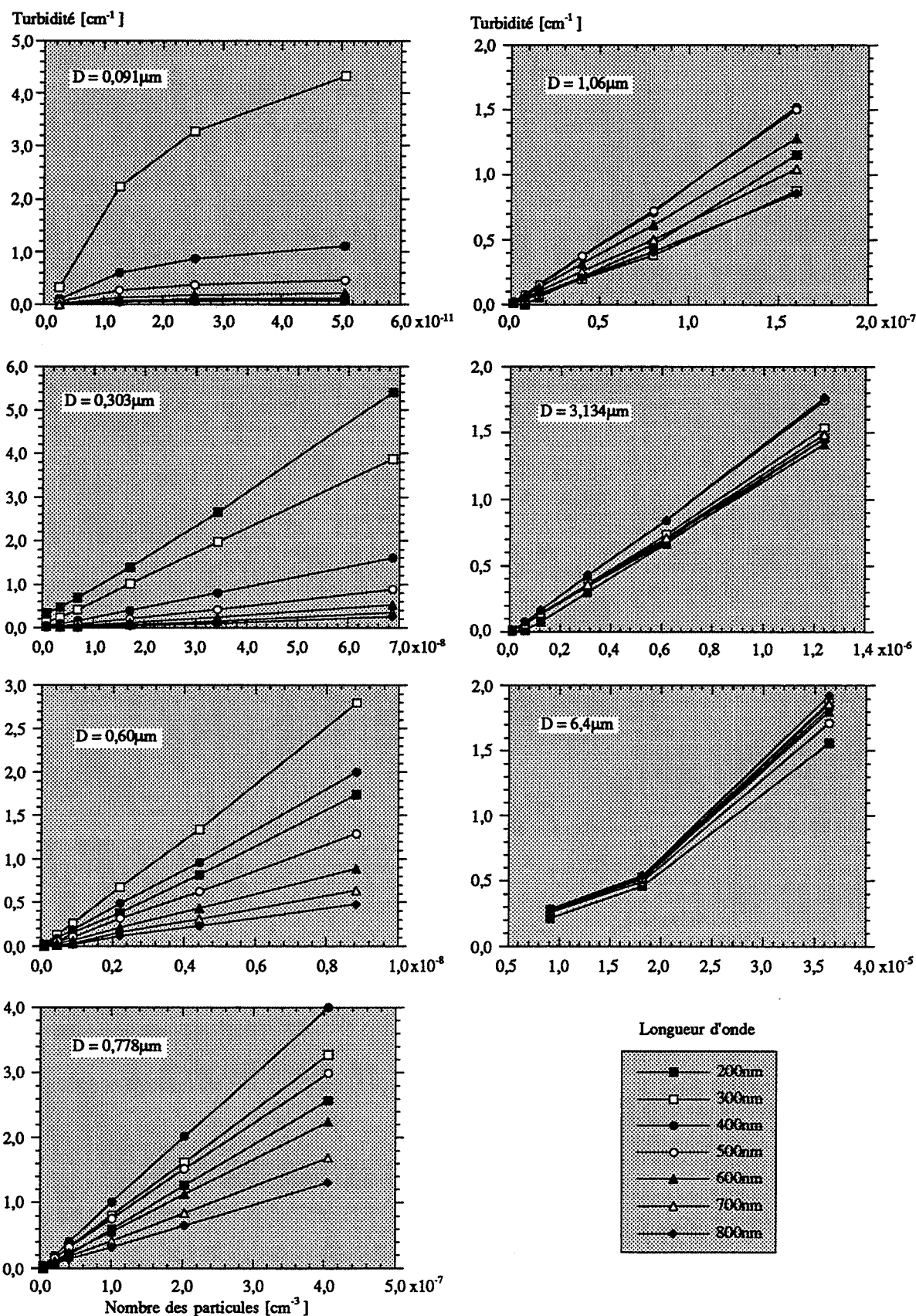


Figure 3.4 : Courbes de Beer-Lambert (turbidité en fonction de la concentration en nombre de particules de latex en suspension) pour plusieurs longueurs d'onde, basées sur les mesures présentées sur la figure 3.2.

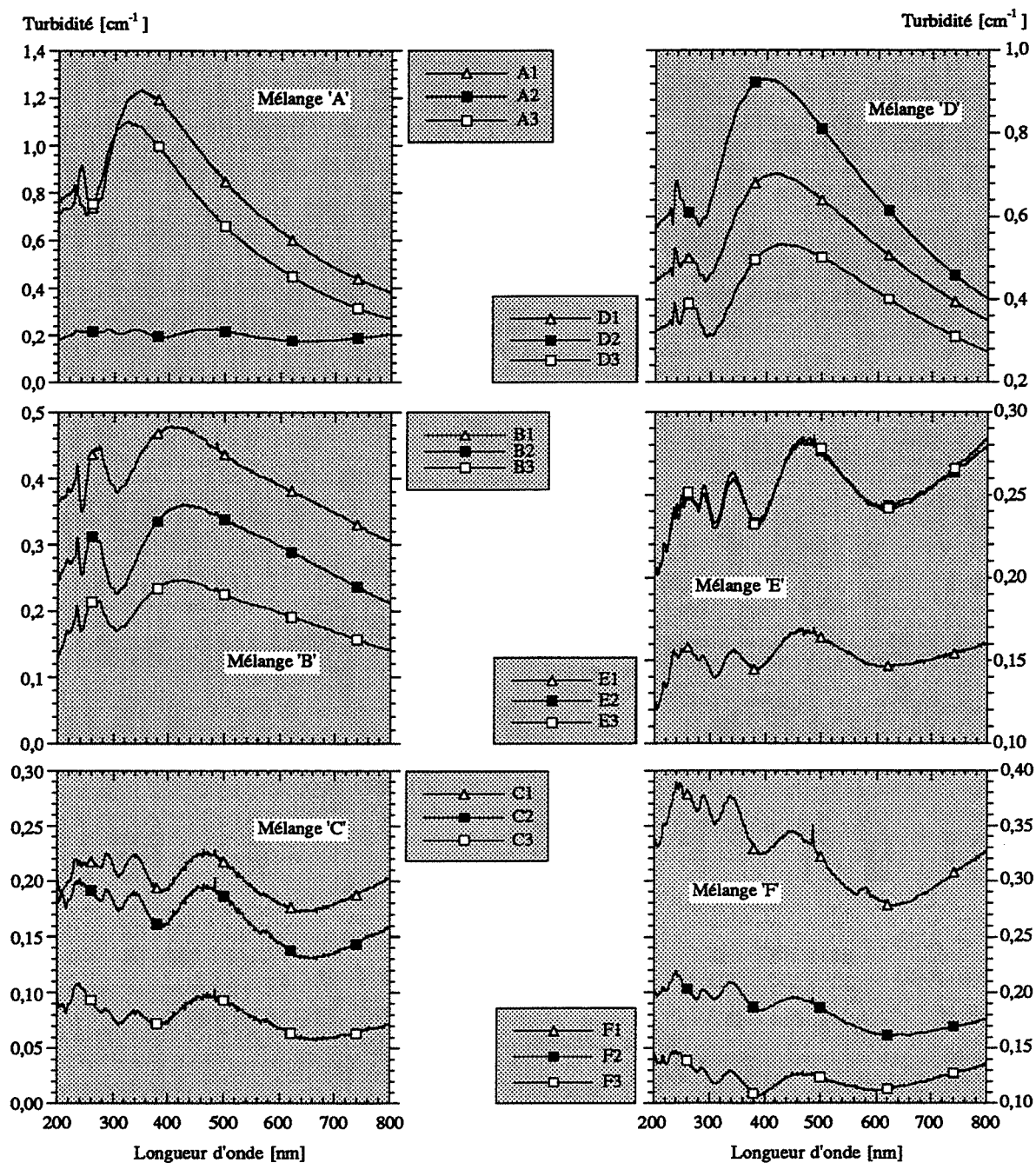


Figure 3.5: Spectres turbidimétriques mesurés pour des suspensions bimodales des billes de latex dans l'eau. Les mélanges correspondants aux codes affichés dans les légendes sont donnés sur le tableau 3.1.

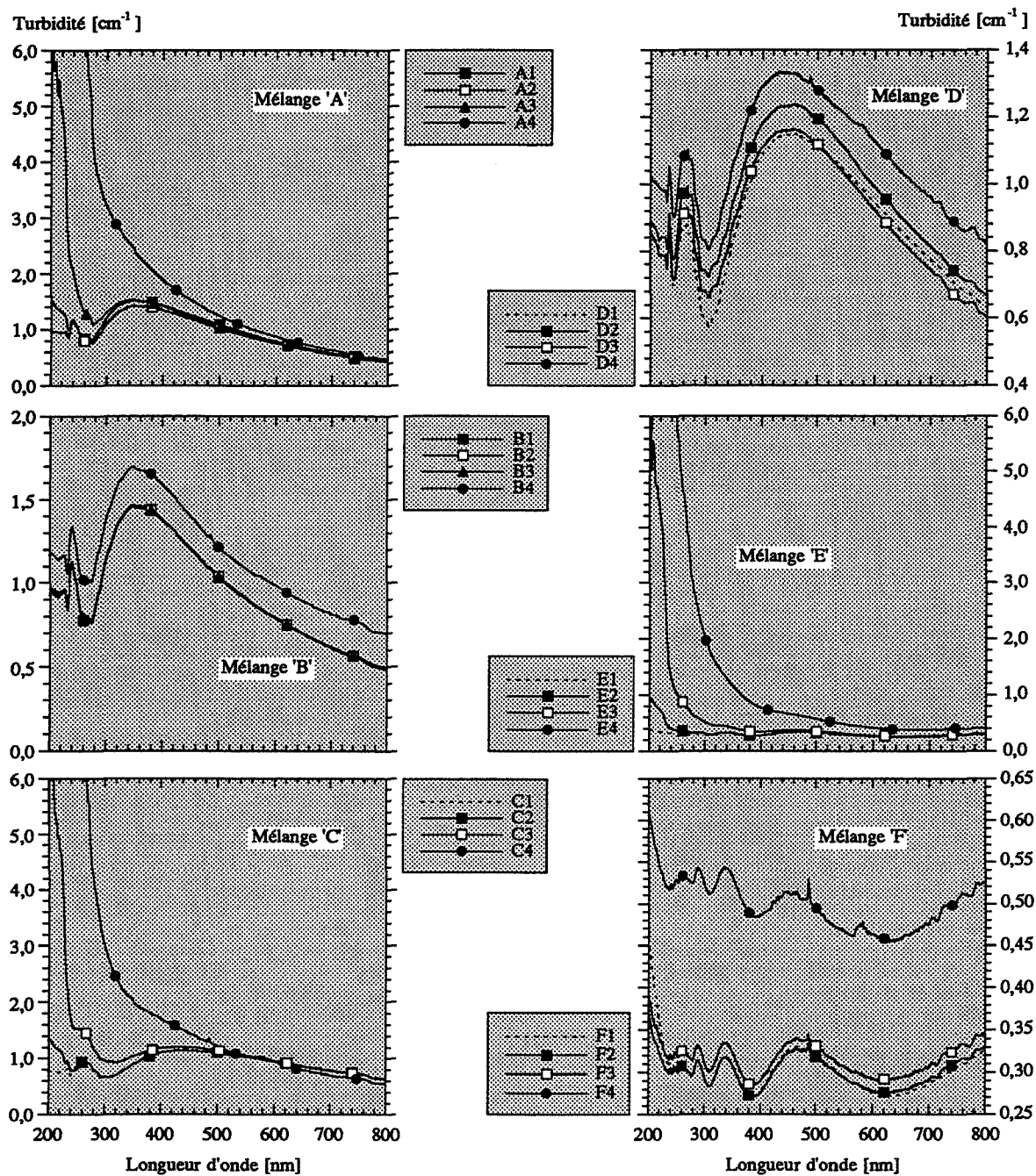


Figure 3.6 : L'effet des interférents. Spectres turbidimétriques mesurés pour des suspensions bimodales des billes de latex dans l'eau. Les mélanges correspondants aux codes affichés dans les légendes sont donnés sur le tableau 3.2.

chapitre

Quatre

Méthodes d'Exploitation des Résultats

CALCUL D'UN SPECTRE DE TURBIDITÉ

Calcul des indices de réfraction

Calcul des coefficients de Mie

Simulation des distributions granulométriques monomodales

Simulation du spectre de turbidité

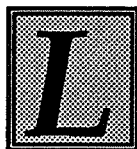
Comparaison entre les spectres simulés et mesurés

Effet du l'angle fini d'acceptance

CALCUL D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE : LE PROBLÈME INVERSE

Méthode d'optimisation à deux longueurs d'onde

Méthode d'inversion linéaire des mesures de turbidité spectrales



es spectres turbidimétriques réels (chapitre trois) vont maintenant être exploités selon trois voies : comparaison directe avec spectres simulés, calcul de la distribution granulométrique d'une part par une méthode des résidus (et d'optimisation) et d'autre part par inversion linéaire. En même temps, on va pouvoir mettre en évidence et discuter les possibilités et les limites de la turbidimétrie comme méthode granulométrique.

4.1 CALCUL D'UN SPECTRE DE TURBIDITÉ

4.1.1 Calcul des indices de réfraction

Pour déterminer correctement les distributions granulométriques des suspensions de latex, on doit connaître précisément les indices de réfraction du latex de polystyrène et de l'eau en fonction de la longueur d'onde. Pour compléter cette partie, on présente aussi les indices de réfraction de l'éthanol et du sulfate de potassium qui interviendront dans la deuxième partie de ce travail.

4.1.1.1 L'indice de réfraction du latex de polystyrène

L'indice de réfraction réel d'un milieu peut être trouvé à partir des données sur l'indice imaginaire à partir de la relation de Kramers-Kronig présentée dans l'équation (2.4). Cela implique la connaissance de la variation de la partie imaginaire de l'indice en fonction de l'énergie du photon E pour tout le spectre électromagnétique, c'est à dire entre 0 et ∞ . Le latex de polystyrène est parmi les rares produits pour lesquels existent de telles informations.

(a) Variation de l'indice imaginaire en fonction de la longueur d'onde

[Inagaki 1977] a utilisé des couches minces de polystyrène pour mesurer son indice absolu imaginaire, $k_{\text{latex}}(\lambda_0)$ par transmission dans une gamme très large de radiation électromagnétique de 0,6 à 60eV (voir la relation entre k_m et l'absorbance dans la partie 2.1.1). Ces données sont présentées sur la figure 4.1 (a) en fonction de l'énergie du photon. Pour le reste du spectre, on se sert des relations suivantes pour l'indice imaginaire en fonction de l'énergie du photon :

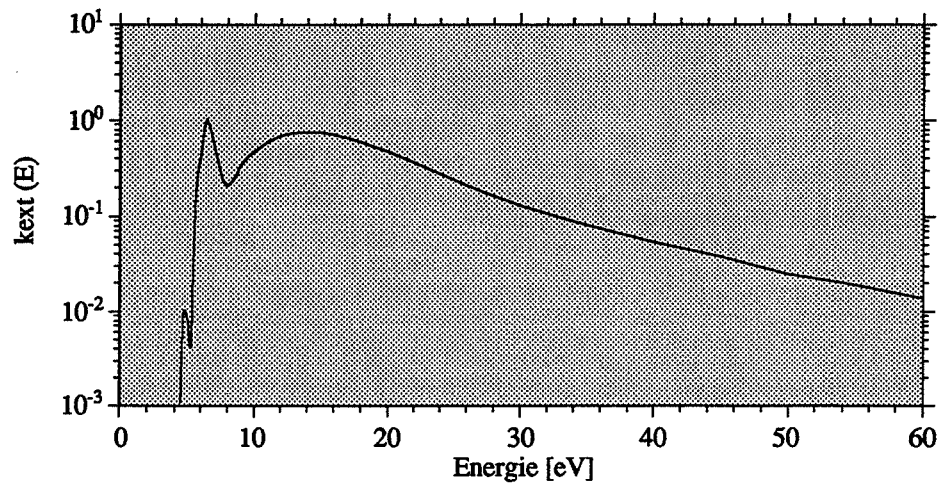
- entre 60 et 282eV, une extrapolation des données de [Inagaki 1977] :

$$k_{\text{latex}}(E) = 7,81 \times 10^3 E^{-3,23} \quad (4.1)$$

- entre 282 et 8050eV (jusqu'à la zone des rayons-X durs), une relation est tirée des données de Lurkirkii (1966) et Nordfors (1957) [Inagaki 1977] :

$$k_{\text{latex}}(E) = 2,21 \times 10^6 E^{-3,68} \quad (4.2)$$

(a) Indice imaginaire de réfraction k_{ext} pour le polystyrène en fonction de l'énergie de photon, d'après les données de [Inagaki 1977].



(b) Fonction à intégrer pour la relation de Kramer-Kronig en fonction de l'énergie de photon.

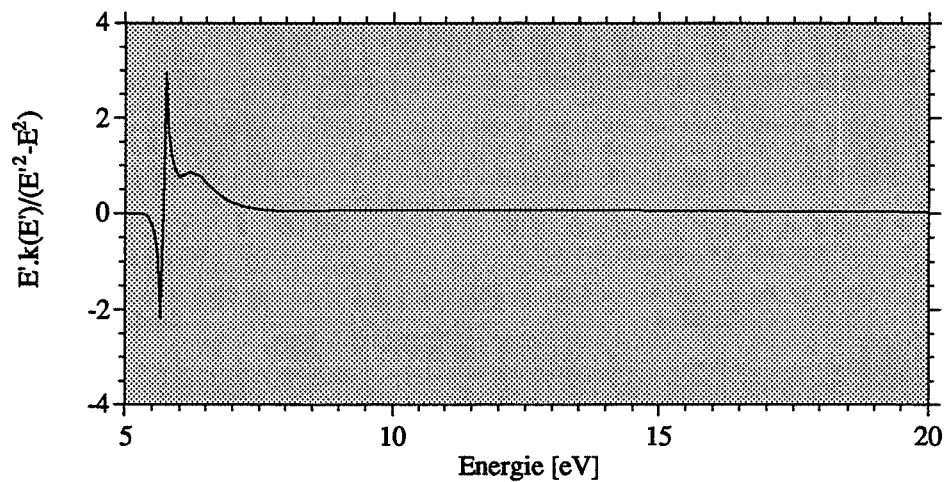


Figure 4.1 : Calcul de l'indice de réfraction du polystyrène à partir de la relation de Kramer-Kronig (équation 2.4)

- pour les énergies inférieures à 0,6eV et supérieures à 8050eV, l'absorbance du polystyrène est négligeable :

$$k_{\text{latex}}(E) \approx 0 \quad (4.3)$$

L'indice imaginaire est présenté sur la figure 4.2 (a) en fonction de la longueur d'onde.

(b) Variation de l'indice réel en fonction de la longueur d'onde

Pour calculer l'indice réel, on est obligé d'intégrer la fonction $f(E, E')$ par rapport à E' dans la relation de Kramers-Kronig (équation 2.4), c'est à dire :

$$n_{\text{latex}}(E) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(E, E') \cdot dE' \quad \text{et} \quad f(E, E') = \frac{E' k_{\text{latex}}(E')}{E'^2 - E^2} \quad (4.4)$$

Si, pour $E_1 \leq E' \leq E_2$, k_{latex} est connu sous la forme de :

$$k_{\text{latex}}(E) = a E^{-b} \quad (4.5)$$

l'intégration peut être effectuée analytiquement :

$$\int_{E_1}^{E_2} f(E, E') = \frac{a}{2-b} \left\{ \frac{E_2^{2-b}}{E_2^2 - E^2} - \frac{E_1^{2-b}}{E_1^2 - E^2} \right\} \quad (4.6)$$

On s'intéresse au calcul de l'indice réel dans la gamme des longueurs d'ondes comprises entre 826 et 193nm (c'est à dire pour $1,5 \leq E' \leq 6,4\text{eV}$). Pour obtenir la détermination la plus précise de l'indice réel, le spectre électromagnétique est divisé en plusieurs zones :

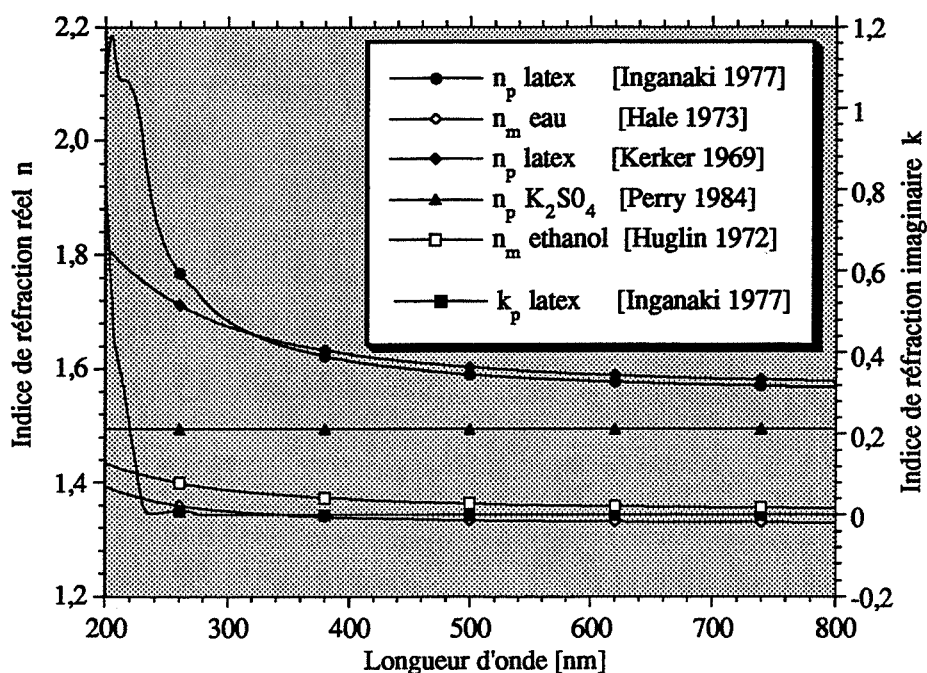
- pour $E' < 0,6\text{eV}$, $f(E, E') \approx 0$
- pour $0,6 \leq E' \leq 60,0\text{eV}$, l'intégration est effectuée numériquement. La variation de $f(E, E')$ en fonction de E' est présentée sur la figure 4.1 (b). On constate qu'une discontinuité existe à $E' = E$. Si on suppose que la longueur de cette discontinuité sur l'axe d'énergie est de 2δ , la courbe peut être divisée en trois sous-régions :

- (i) $0,6 \leq E' \leq E - \delta$, on utilise des valeurs interpolées pour $k(E')$
- (ii) $E - \delta \leq E' \leq E + \delta$, on utilise une valeur constante pour $k(E')$ égale à $k(E)$.
A la limite, $E' = E$ et $f(E, E) = 0$.
- (iii) $E + \delta \leq E' \leq 60,0$, on utilise des valeurs interpolées pour $k(E')$

Dans chaque cas, l'intégrale est déterminée en utilisant la règle de Simpson. La justesse est assurée en doublant le nombre des tranches utilisées jusque ce qu'à le changement dans l'intégrale soit inférieur à la tolérance spécifiée. δ est fixé à 0,02eV et la tolérance à 0,01%.

- pour $60,0 \leq E' \leq 282,0\text{eV}$, on se sert de l'intégrale analytique donnée dans l'équation (4.6) pour les constantes suivantes :

(a) Indices de réfraction absolues en fonction de la longueur d'onde.



(b) Indices de réfraction relatifs en fonction de la longueur d'onde pour deux systèmes solide-liquide.

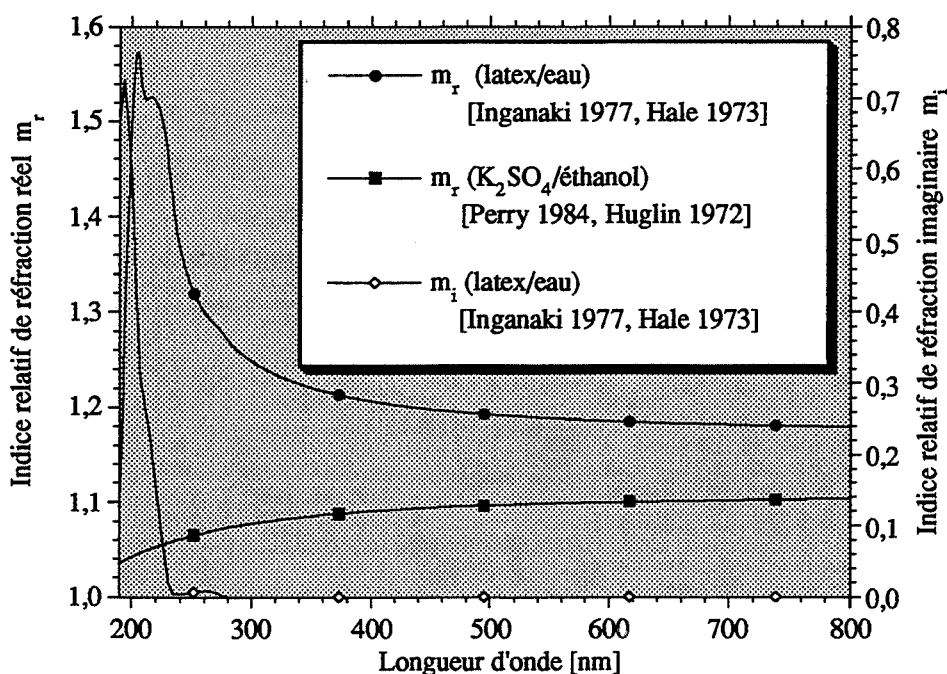


Figure 4.2 : Indices de réfraction de plusieurs solides et liquides en fonction de la longueur d'onde.

$$E_1 = 60\text{eV}; \quad E_2 = 282\text{eV}; \quad a = 7,81 \times 10^3; \quad b = 3,23$$

- pour $282 \leq E' \leq 8050\text{eV}$, on se sert encore de l'intégrale analytique donnée dans l'équation 4.6 pour les constantes suivants :

$$E_1 = 282\text{eV}; \quad E_2 = 8050\text{eV}; \quad a = 2,21 \times 10^6; \quad b = 3,68$$

- pour $E' > 8050\text{eV}$, $f(E, E') \approx 0$

L'évolution de l'indice réel du polystyrène est présentée sur la figure 4.2 (a) en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs numériques de l'indice de réfraction de polystyrène sont présentées sur le tableau 4.1.

4.1.1.2 Indice de réfraction de l'eau

[Hale 1973] a calculé l'indice réel de réfraction de l'eau pour les longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 200 μm . Il a utilisé un grand nombre (>50) de références pour évaluer la variation de l'indice imaginaire de réfraction sur tout le spectre. Comme dans la partie 4.1.1.1, il a fait appel à la relation de Kramers-Kronig pour déterminer l'indice réel. Entre les longueurs d'onde de 200 et 1000nm, on a fait un ajustement de ces données avec la formule de Cauchy :

$$n_{\text{eau}}(\lambda_0) = 1,3269 + \frac{1576,2}{\lambda_0^2} + \frac{4,4143 \times 10^7}{\lambda_0^4} \quad (4.7)$$

L'indice de réfraction réel de l'eau est présenté sur la figure 4.2 (a) en fonction de la longueur d'onde.

4.1.1.3 Indice de réfraction de l'éthanol

L'indice de réfraction de l'éthanol est tiré des données de [Huglin 1972 p.31] pour deux longueurs d'onde :

$$\lambda_0 = 435,8\text{nm} \quad n_{\text{éthanol}} = 1,3677$$

$$\lambda_0 = 543,1\text{nm} \quad n_{\text{éthanol}} = 1,3612$$

Par la formule de Cauchy, on a pu calculer la variation de l'indice réel en fonction de la longueur d'onde :

$$n_{\text{éthanol}}(\lambda_0) = 1,3498 + \frac{3399,3}{\lambda_0^2} \quad (4.8)$$

L'indice de réfraction réel de l'éthanol est présenté sur la figure 4.2 (a) en fonction de la longueur d'onde.

λ_0 [nm]	n	k	λ_0 [nm]	n
190	1,5377	9,3521E-01	350	1,6385
195	1,8456	9,8238E-01	355	1,6354
200	2,0874	8,2500E-01	360	1,6325
205	2,1859	5,2710E-01	365	1,6298
210	2,1154	3,8290E-01	370	1,6273
215	2,1079	3,0607E-01	375	1,6248
220	2,0951	2,0973E-01	380	1,6226
225	2,0629	1,1464E-01	385	1,6204
230	1,9947	2,7035E-02	390	1,6183
235	1,9171	4,2532E-03	395	1,6164
240	1,8650	4,5333E-03	400	1,6145
245	1,8295	6,0980E-03	420	1,6079
250	1,8030	8,0000E-03	440	1,6024
255	1,7829	9,6098E-03	460	1,5978
260	1,7672	1,0300E-02	480	1,5938
265	1,7545	1,0009E-02	500	1,5904
270	1,7445	8,3222E-03	520	1,5875
275	1,7331	1,8091E-03	540	1,5849
280	1,7203	3,1429E-04	560	1,5826
285	1,7095	0,0000E+00	580	1,5806
290	1,7003	0,0000E+00	600	1,5788
295	1,6923	0,0000E+00	620	1,5772
300	1,6850	0,0000E+00	640	1,5757
305	1,6785	0,0000E+00	660	1,5744
310	1,6725	0,0000E+00	680	1,5732
315	1,6670	0,0000E+00	700	1,5722
320	1,6620	0,0000E+00	720	1,5712
325	1,6573	0,0000E+00	740	1,5703
330	1,6530	0,0000E+00	760	1,5695
335	1,6490	0,0000E+00	780	1,5687
340	1,6453	0,0000E+00	800	1,5680
345	1,6418	0,0000E+00		

Tableau 4,1 : Indice de réfraction du latex de polystyrène en fonction de la longueur d'onde calculé avec des données d'absorbance de [Inagaki 1977] et la relation de Kramers-Kronig (équation 2,4),

4.1.1.4 Indice de réfraction du sulfate de potassium

Très peu de données existent sur l'indice de réfraction du sulfate de potassium solide. On s'est servi dans l'étude de celui donné par [Perry & Green 1984 ch.3 p.19] pour la longueur d'onde de 589nm :

$$n_{K_2SO_4}(\lambda_0) = 1,4947 \quad (4.9)$$

Pour déterminer l'indice imaginaire du solide broyé, on a préparé une pastille qui a été placée dans une sphère d'intégration sur un spectrophotomètre classique (Kontron Uvikon 860). On a vérifié qu'il n'existe aucune absorbance de la lumière par le sulfate de potassium entre 250 et 800nm. Par la relation de Kramers-Kronig (équation 2.4) on peut donc dire que dans cette gamme de longueur d'onde, l'indice de réfraction réel varie peu. Ainsi, on a pris l'indice réel comme constant entre 190 et 800nm.

4.1.1.4 Les indices relatifs de réfraction

Sur la figure 4.2 (b), on présente les indices relatifs de réfraction en fonction de la longueur d'onde (190-800nm) pour deux systèmes solide / liquide :

(a) Latex de polystyrène / eau

On constate qu'il existe une bande d'absorption de la lumière pour le polystyrène aux longueurs d'onde inférieures à 350nm. Pour cette raison, l'indice réel de réfraction varie beaucoup dans cette zone avec un maximum vers 1,58. Dans la gamme de 400-800nm, la variation est moins forte et peut être ajustée avec la formule de Cauchy.

(b) Sulfate de potassium / éthanol

L'indice relatif de réfraction est une fonction légèrement croissante de la longueur d'onde, mais il varie très peu entre 1,03 et 1,10. L'indice imaginaire relatif est toujours égal à zéro.

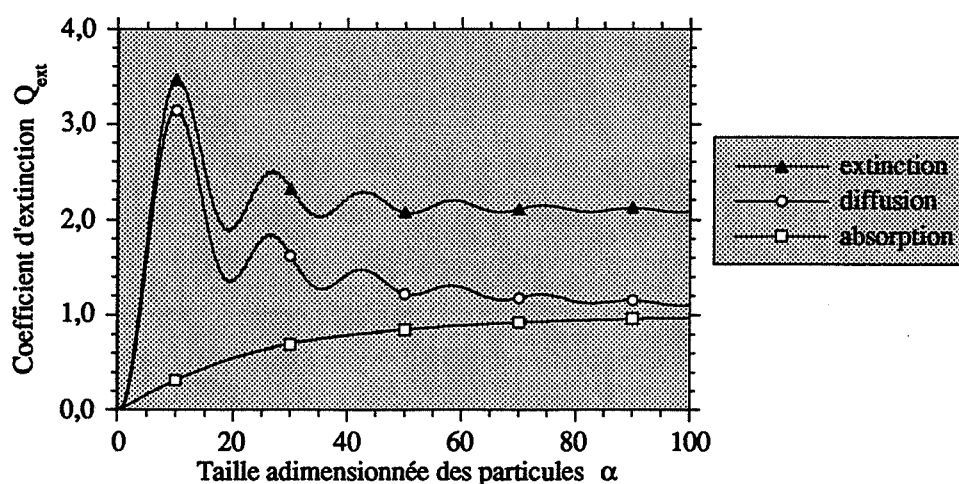
4.1.2 Calcul des coefficients de Mie

4.1.2.1 Calcul des facteurs d'efficacité Q_{ext} , Q_{sca} et Q_{abs}

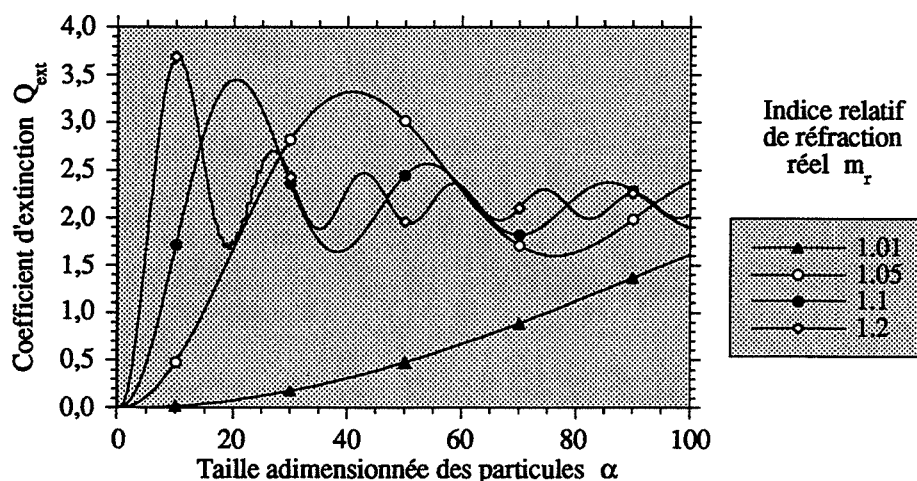
(a) Algorithme de calcul

Le principe de calcul de a_n et b_n à partir d'un indice relatif de réfraction est décrit dans l'annexe A.2. On y présente l'algorithme d'Aden 1951 [Kerker 1969]. Ce calcul nécessite la détermination des fonctions de Ricatti-Bessel jusqu'à l'ordre comparable à la grandeur de α .

(a) Comparaison entre les facteurs d'efficacité d'extinction, absorption et diffusion pour une particule légèrement absorbante [$m = 1,2 + i0,01$]



(b) Effet de l'indice de réfraction relatif réel sur le facteur d'efficacité d'extinction pour une particule non absorbante



(c) Effet d'absorbance sur le facteur d'efficacité d'extinction, quand $m_r = 1,1$

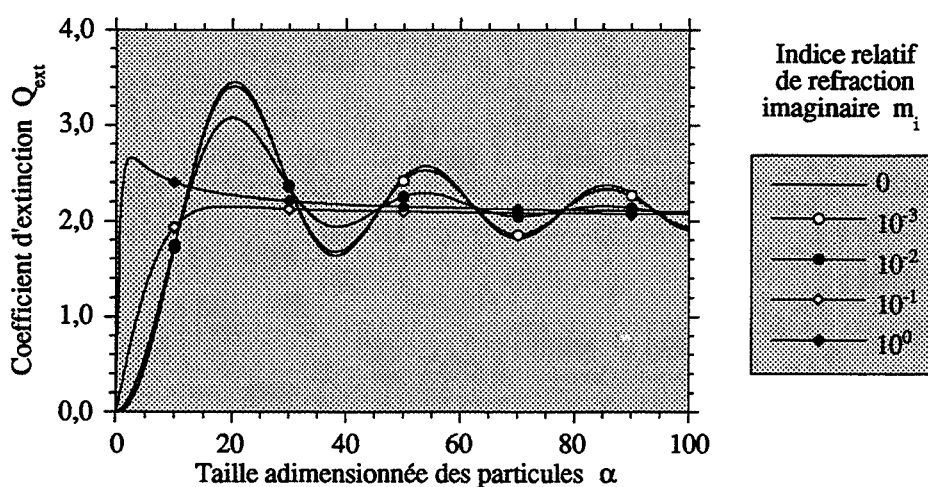


Figure 4.3 : Facteurs d'efficacité d'extinction de la lumière d'après Mie pour une particule sphérique.

On se sert donc de la méthode de [Lentz 1976] pour le calcul des fonctions de Bessel d'ordre demi-entier et d'argument complexe (voir l'annexe A.1). Dans cette méthode, le rapport de deux fonctions de Bessel à demi-entier des ordres n sur $n-1$ est calculé en utilisant des fonctions escaliers. Ce rapport converge vers l'unité pour les grandes valeurs de n . On calcule donc ce rapport pour une grande valeur de n et on retrouve les ordres plus bas par la récurrence en arrière. Cette méthode est peu affectée par les erreurs de troncature. On a retrouvé des valeurs exactes données dans [Abramowitz & Stegun 1972].

(b) Programmation

L'algorithme présenté dans l'annexe A.1 et A.2 a été programmé en Turbo Pascal sur un IBM-compatible 486DX. A partir des données sur les longueurs d'onde, taille des particules et l'indice relatifs de réfraction, le logiciel QCALC.PAS est capable de calculer :

- soit des valeurs individuelles de Q_{ext} , Q_{sca} , et Q_{abs}
- soit des noyaux d'intégration utilisés dans la quadrature numérique pour le calcul d'un spectre turbidimétrique (voir la partie 4.1.4).

Ce logiciel est présenté dans l'annexe A.3. Les valeurs calculées par ce logiciel pour Q_{ext} sont exactement les mêmes que celles données par [Pendorf 1957].

Sur la figure 4.3 (a), on présente à titre d'exemple la variation des coefficients d'efficacité d'extinction, diffusion et absorbance en fonction de la taille adimensionnée α de la particule pour l'indice relatif de réfraction de $1,2+i0,01$. On constate que les courbes de Q_{ext} et Q_{sca} présentent un premier maximum vers $\alpha = 10$. Après plusieurs oscillations, Q_{ext} tend vers 2 pour les valeurs de α plus élevées. On constate l'apparition des oscillations secondaires prévues par la théorie de Mie (voir [Kerker 1969]).

(c) Influence de la variation de la partie réelle de l'indice relatif de réfraction

La variation du coefficient d'efficacité d'extinction en fonction de α est montrée sur la figure 4.3 (b) pour une particule non-absorbante et pour plusieurs valeurs de l'indice relatif réel de réfraction. La forme de la courbe est très sensible à la valeur de m_r . En augmentant la valeur de m_r , on voit que le premier maximum de ces courbes se déplace vers la gauche (c'est à dire que pour les valeurs plus élevées de m_r , davantage de lumière est diffusée par les petites particules). Les oscillations secondaires deviennent très importantes pour les valeurs de m_r élevées.

(d) Influence de la variation de la partie complexe de l'indice relatif de réfraction

Sur la figure 4.3 (c), on présente l'effet d'absorption (variation de la valeur de m_i) sur la courbe de Q_{ext} en fonction de α pour une valeur fixe de $m_r = 1,1$. En augmentant la valeur de m_i , les oscillations secondaires disparaissent, puis les oscillations primaires aussi. En effet, à $m_i = 1,0$ il ne reste plus que le premier maximum qui est décalé vers une valeur de α plus faible.

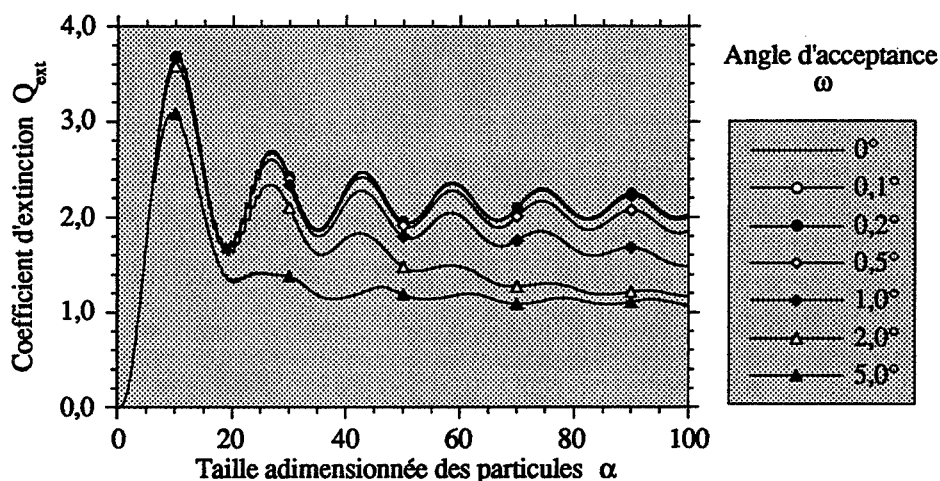


Figure 4.4 : Effet de l'angle d'acceptance constant sur les coefficients d'extinction de Mie [$m = 1,2 + i0$]

(e) Influence de variation du demi-angle d'acceptance

On voit sur la figure 4.4 l'effet du demi-angle d'acceptance ω sur le coefficient d'extinction pour une particule non-absorbante ($m = 1,2 + i0$). ω ne change pas la position du premier maximum mais peut en diminuer la hauteur. A $\omega = 5^\circ$, le facteur d'efficacité devient insensible à une augmentation de la valeur de α très vite après le premier maximum. La limite de Q_{ext} pour les grandes valeurs de α est maintenant égale à 1 (prévu par le principe de Babinet, voir [Kerker 1969]).

4.1.3 Simulation des distributions granulométriques monomodales

Pour simplifier les calculs, on simule une distribution granulométrique monomodale. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour simuler une distribution granulométrique, par exemple les distributions de Gauss, de gamma ou de Rosin - Rammler. On a choisi un modèle log-normal car c'est une distribution dissymétrique qui est souvent trouvée dans des poudres naturelles. Cette distribution possède deux paramètres, le diamètre moyen géométrique D_g et l'écart type géométrique σ :

$$f(D) = \frac{N_p}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} (\ln D - \ln D_g)^2 \right\} \quad (4.10)$$

N_p est fixé à 10^{10}cm^{-3} sauf pour les distributions monodisperses (c'est à dire que $\sigma = 0$) où $N_p = 10^{11} \text{cm}^{-3}$. Pour les distributions calculées à partir de la méthode d'optimisation, on se sert de la même distribution, mais normalisée :

$$g(\alpha) = \frac{1}{\sigma \alpha \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} (\ln \alpha - \ln \alpha_g)^2 \right\} \quad (4.11)$$

$$\text{avec : } \alpha_g = \pi D_g / \lambda$$

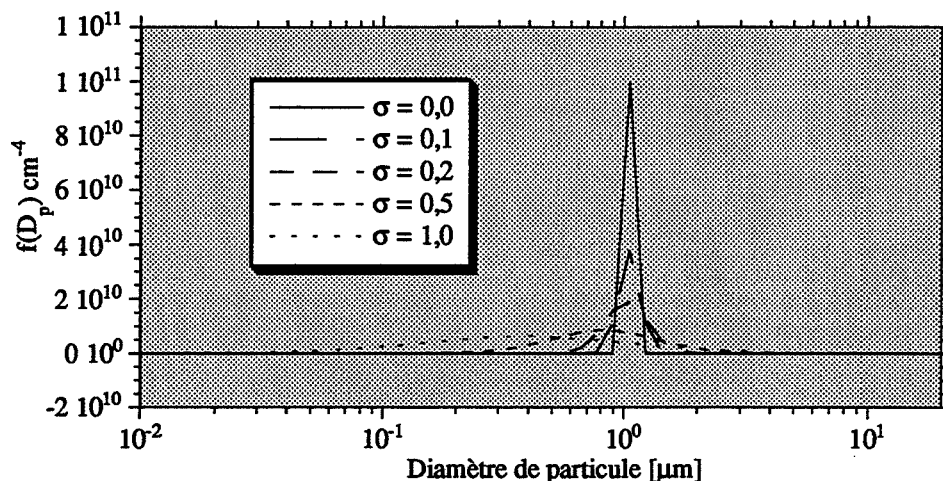


Figure 4.5 : Simulation d'une distribution granulométrique en utilisant le modèle log-normal [$D_{moyen} = 1,06\mu m$ $N_p = 10^{11} cm^{-3}$ (sauf $\sigma = 0$ où $N_p = 10^{11} cm^{-3}$)].

4.1.4 Simulation du spectre de turbidité

Le calcul de la turbidité pour une longueur d'onde donnée avec une répartition polydispersée est donné par (2.36). On peut écrire :

$$\tau_i(\lambda_{0i}) = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty K(m_i, \alpha_i) f(D) \cdot dD \quad (4.12a)$$

$$\text{et,} \quad K(m_i, \alpha_i) = \frac{\pi}{4} Q_{ext}(m_i, \alpha_i) D^2 \quad (4.12b)$$

L'équation (4.12a) peut alors être identifiée à une équation intégrale de Fredholm du premier type, dans laquelle $K(\lambda_{0i}, D)$ est le noyau. En réalité, la distribution des tailles des particules est bornée et les limites d'intégration $[0, \infty]$ peuvent être remplacées par $[D_{min}, D_{max}]$. Pour calculer cette intégrale, on a choisi un modèle discrétisé en $(n - 1)$ intervalles. L'intégrale peut être approximée par la somme :

$$\tau_i \approx \sum_{j=1}^N a_{ij} f_j \quad (4.13)$$

avec :

$$\tau_i \equiv \tau(\lambda_{0i}) \quad \text{et} \quad f_j \equiv f(D_j)$$

Les coefficients a_j sont des pondérations calculées à partir de la théorie de Mie et qui dépendent de la méthode de quadrature numérique choisie. Pour ce travail, on a utilisé une méthode polynomiale [Twomey 1977], c'est à dire que l'on remplace $f(D)$ dans l'équation (4.12a) par :

$$f_j = aD_j^2 + bD_j + c \quad (4.14)$$

pour $D \in [D_{j-1}, D_{j+1}]$. Si la turbidité est calculée à m longueurs d'onde λ_{oi} ($i = 1, 2, \dots, l$), on peut écrire :

$$t \approx A f \quad (4.15)$$

avec :

$$t = [\tau_1 \ \tau_2 \ \dots \ \tau_l]^t \quad A = \{a_{ij}\}$$

$$f = [f_1 \ f_2 \ \dots \ f_n]^t$$

où $[]^t$ représente le vecteur colonne de même composantes et $\{ \}$ une matrice.

Si on utilise une distribution modèle pour simuler $f(D)$ (par exemple, la distribution log-normale), on peut calculer le spectre de turbidité d'une suspension monodisperse de latex / eau.

4.1.5 Comparaison entre les spectres simulés et mesurés

Pour obtenir une meilleure justesse pour les distributions granulométriques simulées à grand σ , on a utilisé de préférence une échelle logarithmique pour le diamètre D avec un pas logarithmique ΔD_{\log} fixe :

$$\Delta D_{\log} = \frac{\ln(D_{Nc}) - \ln(D_1)}{N_c - 1} \quad (4.16)$$

et donc :

$$D_j = \exp\{(j-1)\Delta D_{\log} + \ln(D_1)\} \quad (4.17)$$

Un exemple de la forme d'une telle distribution granulométrique est présenté sur la figure 4.5 pour un diamètre moyen de $1,06\mu\text{m}$ et des valeurs de σ comprises entre 0 et 1.

On a simulé des spectres de turbidité de suspensions de latex de polystyrène dans l'eau. Pour calculer la matrice A , on a choisi les paramètres suivants :

$$D = 0,1 - 20,0\mu\text{m} \quad (50 \text{ classes granulométriques})$$

$$\lambda_0 = 194 - 800\mu\text{m} \quad (\Delta\lambda_0 = 2\text{nm})$$

$$\omega = 0^\circ \quad (\text{quelle que soit la longueur d'onde})$$

On a donc utilisé une matrice rectangulaire de dimensions $[306 \times 50]$. L'indice relatif de réfraction en fonction de la longueur d'onde de cette suspension est montré dans la partie 4.1.1. Sur la figure 4.6, on montre des spectres simulés pour différents D_g et σ . Dans quelques cas, on a superposé des spectres turbidimétriques mesurés (divisés par leurs valeurs moyennes de turbidité) pour comparer l'efficacité de la simulation (courbes en pointillés). Les spectres mesurés correspondent tout à fait à ceux simulés. On peut même estimer la polydispersion de chaque cas (voir le tableau 4.2), où la valeur réelle est proche de zéro.

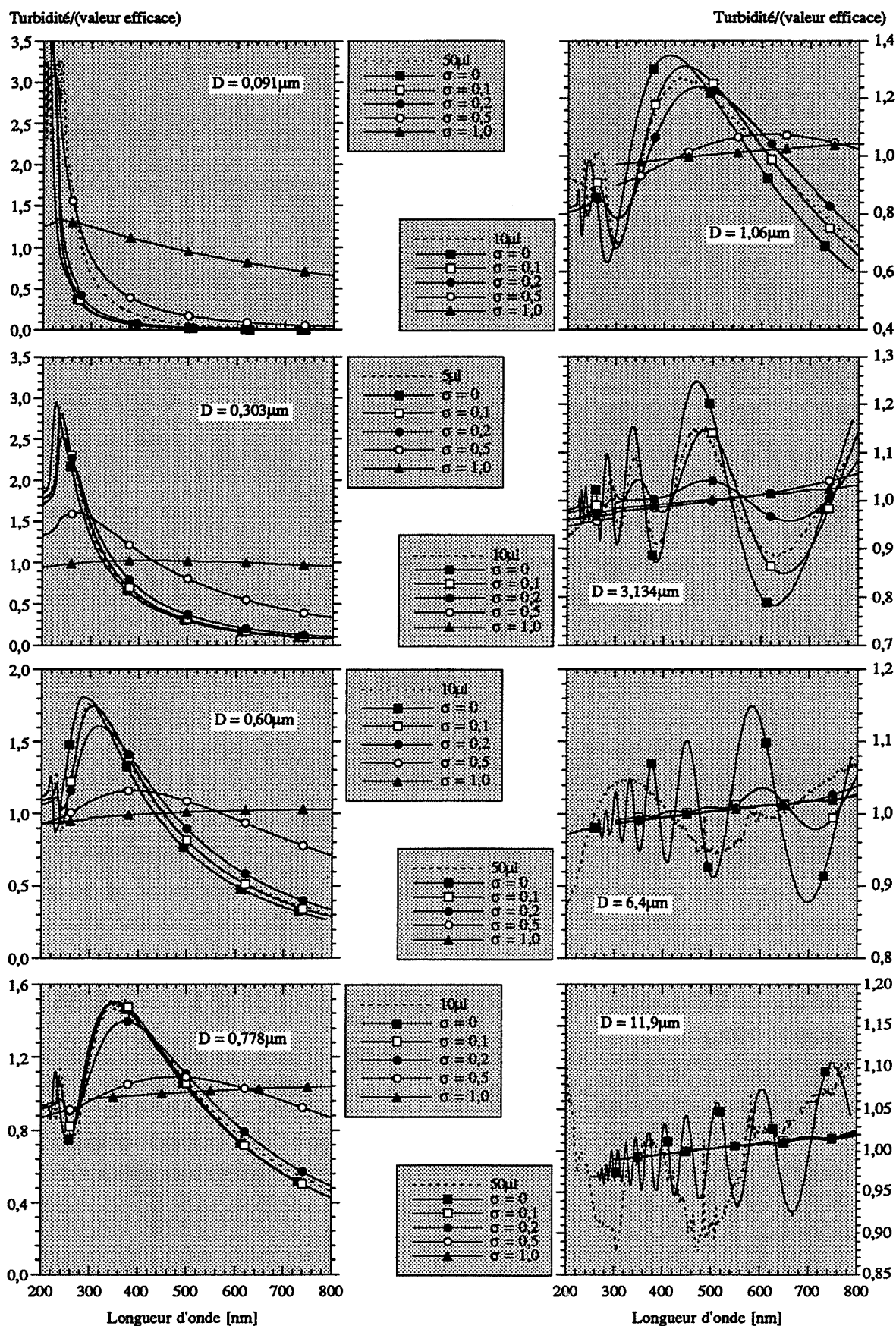


Figure 4.6 : Comparaison entre les spectres de turbidité réels et simulés pour plusieurs diamètres moyens de particule et écarts types.

Diamètre moyen géométrique D_g [μm]	Ecart type estimé σ
0,091	0,5
0,303	0,1
0,46	0,1
0,600	0,1
0,778	0,1
1,06	0,15
3,134	0,1

Tableau 4.2 : Estimation du paramètre σ pour les distributions granulométriques réelles où le diamètre moyen est déjà connu.

Pour les diamètres de $6,4\mu\text{m}$ et $11,9\mu\text{m}$, il existe moins de ressemblance entre les spectres mesurés et calculés. Dans chaque cas, le spectre mesuré et calculé est très plat. Cependant les spectres mesurés contiennent un maximum (vers 320nm pour $D_g=6,4\mu\text{m}$ et 380nm pour $D_g=11,9\mu\text{m}$) qui n'est pas apparent dans les spectres simulés. Pour cette raison, on ne peut pas estimer σ .

4.1.6 Effet de l'angle fini d'acceptance

Pour estimer l'effet de ω sur la forme des spectres de turbidité, on a recalculé la matrice A pour plusieurs valeurs de ω ($0-5^\circ$), en corrigeant Q_{ext} avec l'approximation de Walstra (2.43a). Sur les figures 4.7 (a)-(c) on présente les spectres de turbidité simulés pour une suspension de latex de polystyrène dans l'eau pour les diamètres moyens de $0,303\mu\text{m}$, $1,06\mu\text{m}$ et $11,9\mu\text{m}$ (chacun en utilisant $\sigma = 0,1$). Pour les diamètres moyens de $0,303\mu\text{m}$, la forme du spectre de turbidité est très peu affectée quelle que soit la valeur de ω . Par contre, pour $1,06\mu\text{m}$ et surtout $11,9\mu\text{m}$ ω a un grand effet sur la forme du spectre.

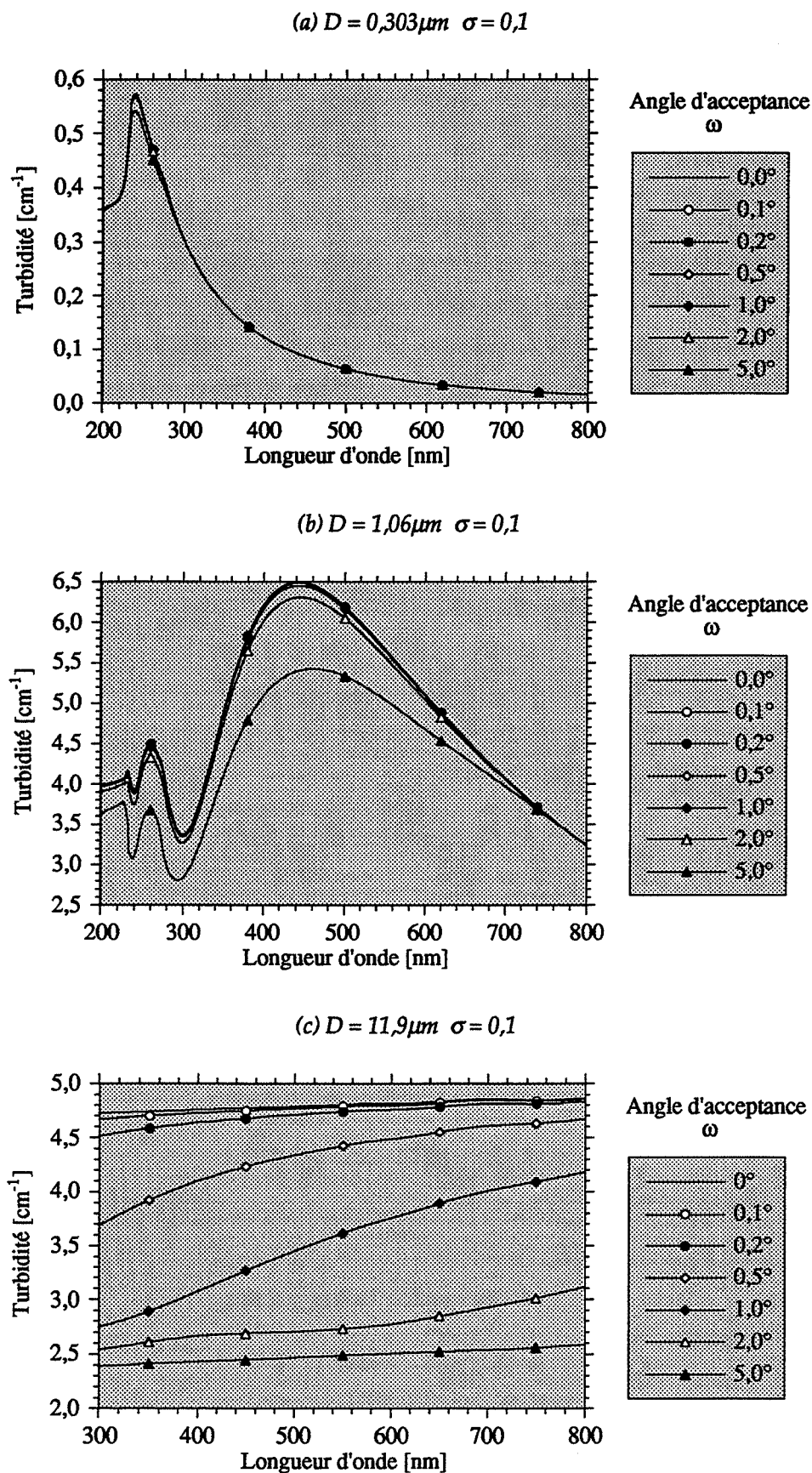


Figure 4.7 : Effet de l'angle d'acceptance constant sur le spectre de turbidité.

4.2 LE CALCUL D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE : LE PROBLÈME INVERSE

Cette partie expose deux façons différentes de retrouver une distribution granulométrique à partir de mesures de diffusion de la lumière. La première utilise la mesure de la turbidité à deux longueurs d'onde et une méthode d'optimisation pour calculer une distribution granulométrique basée sur un modèle log-normal. La deuxième utilise tout le spectre de turbidité et une méthode d'inversion linéaire pour calculer une distribution granulométrique quelconque non nécessairement standard.

4.2.1 Méthode d'optimisation à deux longueurs d'onde

4.2.1.1 Calcul de la turbidité à partir d'une distribution granulométrique log-normale

En général, l'inversion de l'équation (2.38) est très difficile à effectuer. Pour retrouver plus facilement la distribution, $g(\alpha)$ est défini comme une répartition log-normale définie par l'équation (4.11). D'après l'équation (2.38) on peut écrire :

$$\tau_i = k \frac{I_{1i}}{I_2} \quad (4.18a)$$

avec :

$$I_{1i} = \int_0^{\infty} Q_{\text{ext}}(m_i, \alpha) g(\alpha) \alpha^2 \cdot d\alpha \quad (4.18b)$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} g(\alpha) \alpha^3 \cdot d\alpha \quad (4.18c)$$

$$k = \frac{3\alpha_g}{2} \quad (4.18d)$$

L'intégrale I_1 doit être calculée numériquement à cause du coefficient $Q_{\text{ext}}(\alpha, m)$. Cependant, l'intégrale I_2 peut être résolue analytiquement :

$$I_2 = \exp\left\{3 \ln \alpha_g + \frac{9}{8s^2}\right\} \quad (4.19)$$

4.2.1.2 Méthodes d'optimisation

Pour retrouver les paramètres σ et D_g , en utilisant les mesures de turbidité à deux longueurs d'onde, il faut utiliser une méthode d'optimisation afin d'obtenir le minimum de la fonction suivante :

$$R(D_{gc}, \sigma_c) = \sum_{i=1}^{N_w} \{ \tau_{im}(D_{gm}, \sigma_{gm}) - \tau_{ic}(D_{gc}, \sigma_{gc}) \}^2 \quad (4.20)$$

où $R(D_{gc}, \sigma_c)$ est l'erreur résiduelle, sommée pour toutes les longueurs d'onde utilisées. Le minimum de la fonction R peut être trouvé en faisant varier les valeurs de D_{gc} et σ_c qui sont en principe égales aux paramètres de la distribution calculée à ce minimum. L'hypothèse implicite est qu'il y ait une solution unique. La topographie en trois dimensions de la fonction R est donnée sur la figure 4.8 pour $N_w = 2$ (400nm et 800nm), $D_g = 3,0\mu\text{m}$ et $\sigma = 1,0$.

On peut constater tout de suite que la fonction n'est pas idéale pour les méthodes d'optimisation. En effet, elle se caractérise par une vallée encaissée et très étroite qui traverse les gammes de D_{gc} et σ_c . Le fond de la vallée, par contre, est assez plat (voir figure 4.8). Evidemment le minimum se trouve quelque part dans cette vallée. [Zollars 1980] qui a utilisé une méthode de Simplex (un triangle qui se déplace sur la topographie, voir figure 4.9 (a)) estime que les travaux réalisés dans ce domaine n'ont pas utilisé des méthodes assez rigoureuses (voir le commentaire dans la partie 2.3.2).

Dans notre étude, nous avons essayé plusieurs méthodes classiques d'optimisation, chacune étant testée auparavant sur une fonction simple ($f(x,y) = [x - 3]^2 + [y - 5]^2$). Une fois assurés de son bon fonctionnement, nous avons appliqué chaque méthode à notre propre problème.

(a) Simplex (voir [Adby 1974])

Dans cette méthode, on déplace un triangle jusqu'à ce que l'on obtienne un minimum global (voir la figure 4.9 (a)). Dès que ce minimum est atteint, on prend un triangle plus petit pour affiner la recherche. Nos essais avec cette méthode ont montré qu'elle peut être fiable, mais elle est extrêmement lente. En effet, dès que le triangle touche la vallée il ne peut pas continuer sa recherche et sa taille diminue jusqu'à ce qu'il soit à peu près du même ordre de grandeur que le fond de la vallée. Mais même là, on est encore relativement loin du minimum (en raison du rapport de la taille de la vallée à la taille d'un côté du triangle) et les progrès sont très lents. Sur un Kenitech 486-DX/33MHz la méthode prenait au moins 3h. L'estimation, par cette méthode, du vrai minimum peut prendre une demi-journée.

(b) Powell (voir [Adby 1974])

Cette méthode est parmi les plus avancées de toutes les méthodes sans contraintes actuellement développées. La méthode est basée sur une recherche vectorisée qui s'effectue toujours dans la direction du minimum (voir la figure 4.9 (b)).

Pour une fonction quadratique, Powell a montré que le résultat nécessite uniquement 2 itérations. Cependant, appliquée à notre fonction R , la méthode n'effectue qu'une itération. En effet, au lieu de suivre la direction du fond vers le vrai minimum, la méthode linéaire est arrêtée par la vallée. Elle continue de tourner autour du premier point repéré dans la vallée et n'avance jamais.

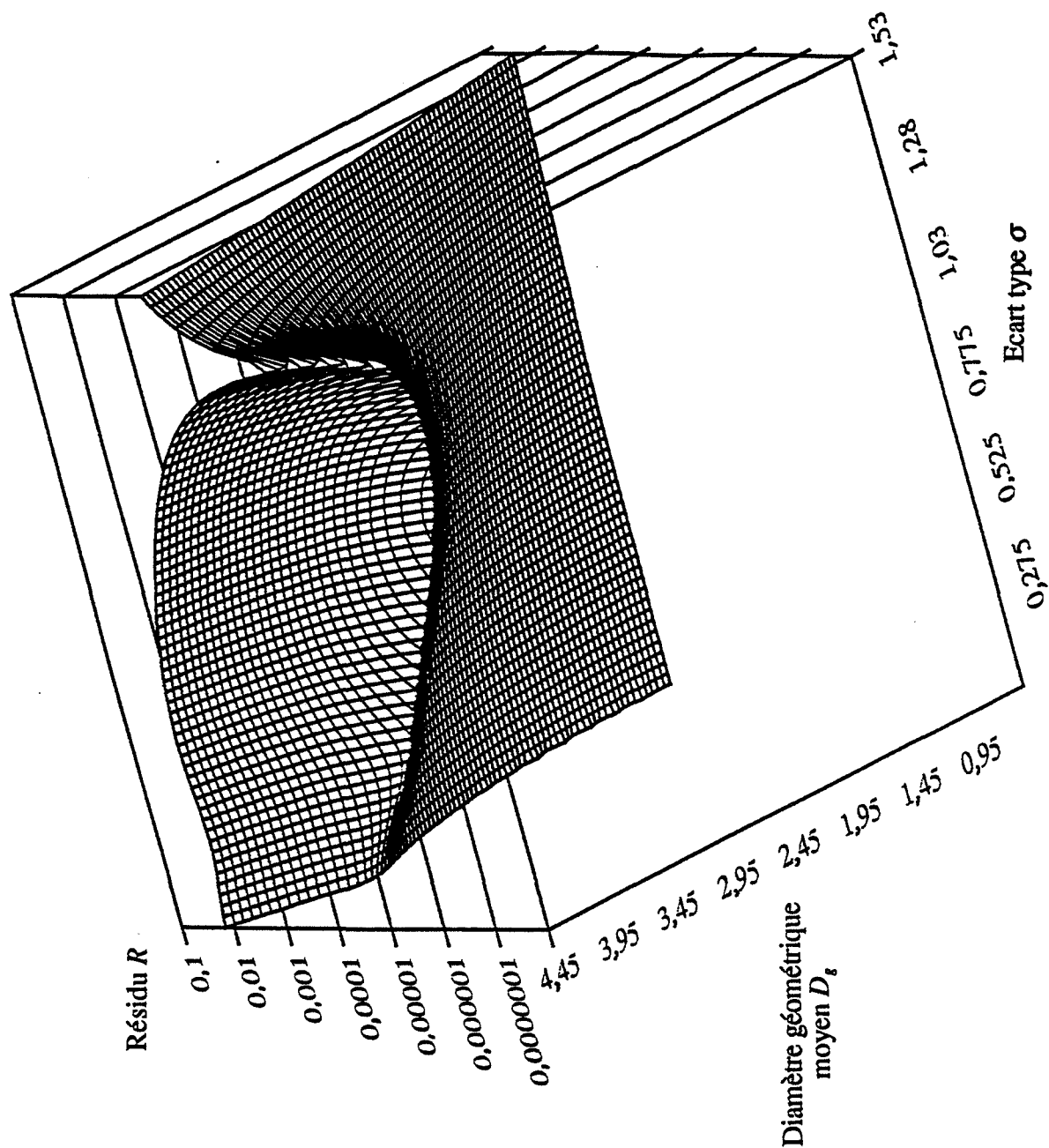
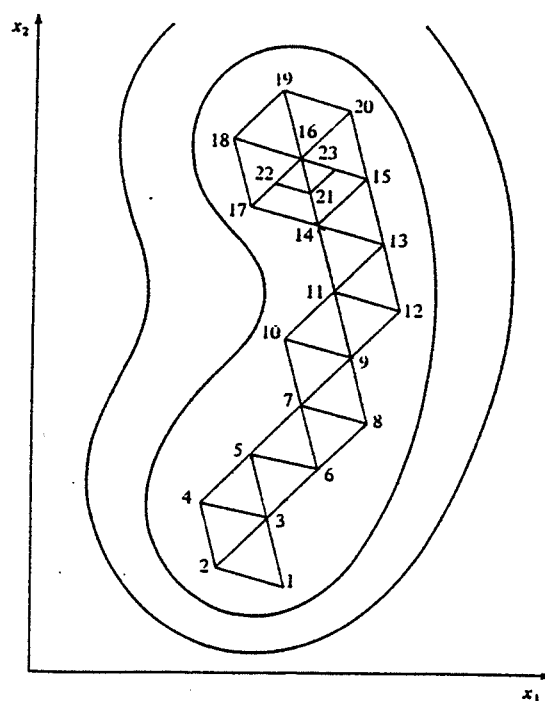


Figure 4.8 : Vue en trois dimensions de la fonction des residus R (équation 4.20) où la vallée est très apparente.

$$D_g = 3,0 \quad \sigma = 1,0 \quad \lambda_{01} = 400nm \quad \lambda_{02} = 800nm$$

(a) Méthode d'optimisation du simplex [Aeby 1974]



(b) Méthode d'optimisation de Powell [Aeby 1974]

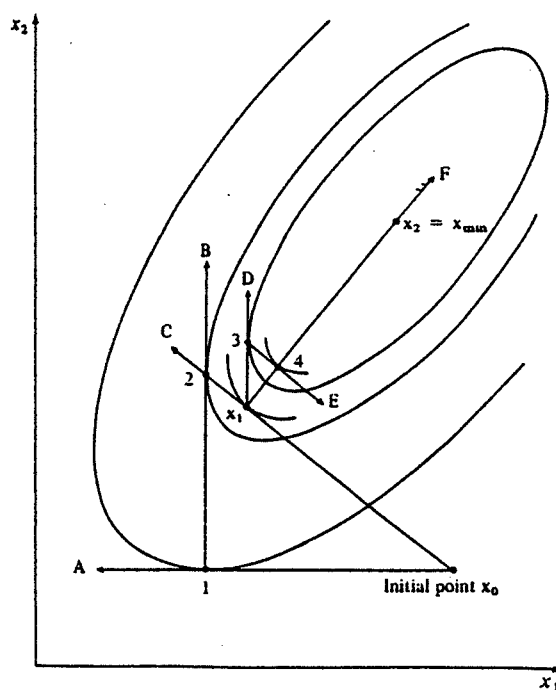


Figure 4.9 : Méthodes d'optimisation classiques.

(c) Méthode de Prédiction-Correction (MPC).

La conclusion tirée de ces essais est que le problème de minimisation du résidu R n'est pas du tout classique et que très peu de méthodes existent pour le résoudre. Dans cette idée, on a développé une méthode d'optimisation basée sur la méthode de Powell mais qui contient un pas de relaxation. Elle est fiable et rapide (voir annexe B.1 pour l'algorithme détaillé). Cette méthode fonctionne en suivant la vallée. Voir la figure 4.10.

Pour ce faire, la recherche s'effectue par prédiction-correction. La prédiction consiste en un pas de relaxation, soit un saut de longueur fixée vers le minimum. La direction de ce vecteur est estimée sur les deux derniers points trouvés dans la vallée. La correction est une recherche linéaire (basée sur la méthode de Davies, Swann et Campbell (DSC, annexe B.2) qui s'effectue perpendiculairement au vecteur de relaxation, pour retrouver le fond de la vallée. Dès que le fond de la vallée commence à remonter (c'est-à-dire que la recherche a entouré le minimum), le pas de relaxation est diminué et la recherche recommence à partir du dernier point trouvé dans la vallée.

Pendant nos simulations, cette méthode a toujours abouti et le temps de calcul a été très rapide (30s en utilisant un Kenitech 486-DX/33MHz). Pour cette raison, nous avons effectué nos essais réels en utilisant cette dernière méthode.

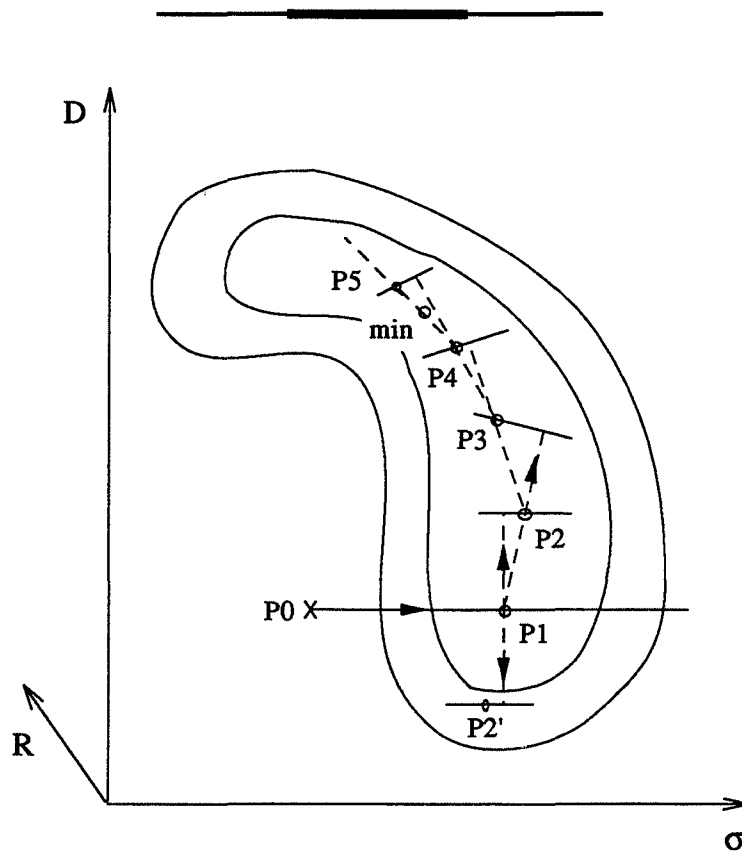


Figure 4.10 : Méthode d'optimisation par Prédiction-Correction

4.2.1.3 Programmation : PCMOPT.PAS

La méthode d'optimisation MPC fait partie d'un logiciel écrit en Turbo Pascal qui s'appelle PCMOPT.PAS. Ce logiciel utilise des noyaux d'intégration calculées par QCALC.PAS (voir l'annexe A.4) pour N_w longueurs d'onde et les diamètres compris entre 0 et 100 μm . Le calcul de valeur de turbidité pour une valeur fixe de D_g et σ se fait d'une façon très proche de la quadrature numérique décrite dans la partie 4.1.4, mais en utilisant beaucoup plus de tranches granulométriques dans les gammes de α suivantes :

$$\alpha = 0 \text{ (0,01) } 1,0; \quad 1,0 \text{ (0,1) } 10,0; \quad 10,0 \text{ (1,0) } 100,0; \quad 100,0 \text{ (10,0) } 1000,0$$

De cette façon, on a pu accélérer le calcul par rapport aux essais préliminaires où l'intégrale donnée par l'équation 4.18c a été évaluée pour les valeurs discrètes de Q_{ext} . Une valeur moyenne de l'indice de réfraction est prise pour les deux longueurs d'onde et donc on n'a eu besoin que d'un ensemble de valeurs de Q_{ext}

Remarque : dans ces calculs, seulement la partie réelle de m a été utilisée en faisant l'hypothèse que les particules de polystyrène n'absorbent pas. A l'époque où l'on a effectué les essais avec ce logiciel, le logiciel QCALC.PAS n'était pas capable d'évaluer Q_{ext} avec un indice complexe.

Vrai Diamètre [μm]	Fraction volumique ϕ	Diamètre moyen calculé D_g [μm]	Ecart type calculé σ
0,091 \pm 0,0059	1 x 10 ⁻⁷	1,87	0,0129
0,305 \pm 0,0084	5 x 10 ⁻⁶	0,62	0,0312
0,600 \pm 0,003	5 x 10 ⁻⁶	0,56	0,0258
1,06 \pm 0,01	5 x 10 ⁻⁶	2,63	0,0297
2,95 \pm 0,13	5 x 10 ⁻⁶	1,60	0,4382
11,90 \pm 1,9	5 x 10 ⁻⁶	8,99	0,0182

Tableau 4.3 : Comparaison entre les paramètres granulométriques réels et ceux estimés par la méthode d'optimisation à deux longueurs d'onde (320 et 780nm).

4.2.1.4 Résultats

En utilisant notre méthode de recherche, la Méthode de Prédiction-Correction (MPC; voir annexe B), on a calculé la distribution des tailles de particules basée sur un modèle log-normal et à deux longueurs d'onde, 320 nm et 780 nm (voir tableau 4.3).

Le temps de calcul était toujours à peu près de 30s. La méthode des résidus s'est avérée ne pas être très précise pour estimer les paramètres de distributions réelles ou même simulées et bruitées - une petite erreur dans le signal peut déplacer radicalement le minimum dans la vallée.

Nous avons essayé d'augmenter les informations utilisées pour déterminer la distribution granulométrique en utilisant jusqu'à huit longueurs d'onde. Cependant, on n'a malheureusement pas constaté une amélioration nette dans ces résultats.

Remarque : l'estimation des paramètres a été certainement gênée par l'hypothèse d'une particule non-absorbante et les erreurs dans la fraction volumique utilisée. Nous pensons quand même que ces erreurs sont encore très petites devant l'instabilité de cette méthode.

4.2.2 Méthode d'inversion linéaire des mesures de turbidité spectrales

4.2.2.1 L'inversion linéaire avec contraintes

On a déjà vu qu'à partir de la quadrature numérique, on arrive à une discrétisation de notre problème (équation 4.15) et que pour des mesures de turbidité à plusieurs longueurs d'onde, le problème s'exprime sous une forme matricielle :

$$t_m = A f + \varepsilon \quad (4.21)$$

t_m est le vecteur des valeurs de turbidité mesurées à plusieurs longueurs d'onde. ε est la somme des erreurs de quadrature (discrétisation) ε_c et les erreurs de mesure ε_m :

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_m \quad (4.22)$$

Le modèle discret transforme le problème de la recherche de la distribution granulométrique en un problème algébrique. La solution des moindres carrés pour ce problème s'écrit :

$$\hat{f} = (A^t A)^{-1} A^t t_m \quad (4.23)$$

Une telle solution est déjà bien connue et utilisée dans les études de colorimétrie pour le calcul des concentrations dans une solution de plusieurs composés à partir d'un spectre d'absorption. On a utilisé une méthode similaire, liée à un système de FIA ("*Flow Injection Analysis*") pour calculer les concentrations des anions de cuivre et zinc dans une solution aqueuse avec le réactif "Zincon" [Di Benedetto & coll 1991].

Bien que cette solution soit simple pour la colorimétrie, il est bien connu [Twomey 1977, Philips 1962] que les petites erreurs (c'est-à-dire les erreurs expérimentales et / ou de quadrature) créent des grandes erreurs \hat{f} pour le cas de la diffusion de la lumière. Cette amplification des erreurs est due à la valeur élevée du rapport entre les plus grandes et les plus petites valeurs propres de la matrice (voir le chapitre cinq).

Cette amplification de l'erreur ε peut être diminuée en introduisant une fonction arbitraire $q(\hat{f})$ dans le problème original des moindres carrés :

$$\min_{\hat{f}} \left\{ \|A\hat{f} - t_m\|^2 + \gamma q(\hat{f}) \right\} \quad (4.24)$$

$q(\hat{f})$ est une fonction scalaire qui contient des informations connues à propos de la solution f . γ est un paramètre positif qui peut varier entre 0 et ∞ pour ajuster l'effet de $q(\hat{f})$ sur la solution finale. Il s'agit en fait de pénaliser les distributions trop irrégulières, probablement non physiquement acceptables, et de privilégier les distributions plus lisses. [Twomey 1977] propose d'utiliser la somme des moindres carrés des deuxième différences :

$$q(\hat{f}) = \sum_{j=2}^{N_c-1} \left\{ 2\hat{f}_j - \hat{f}_{j-1} + \hat{f}_{j+1} \right\}^2 \quad (4.25)$$

Pour travailler sur une distribution granulométrique finie, on ajoute encore un terme pour mettre f_1 et f_N à zéro :

$$q(\hat{f}) = \beta^2 \left\{ \hat{f}_1^2 + \hat{f}_{N_c}^2 \right\} + \sum_{j=2}^{N_c-1} \left\{ 2\hat{f}_j - \hat{f}_{j-1} - \hat{f}_{j+1} \right\}^2 \quad (4.26)$$

avec $\beta \gg 1$. Dans cette étude, on a fixé $\beta = 1000$. L'addition de la matrice (γH) supprime les plus petites valeurs propres et donc stabilise l'inversion. Dans une forme matricielle, l'équation (4.26) devient :

$$q(\hat{f}) = \hat{f}^t H \hat{f} \quad (4.27)$$

Si on note K la matrice correspondant à la formule de la deuxième différence, le carré de K s'écrira :

$$H = K^t K \quad (4.28)$$

avec :

$$K = \begin{bmatrix} \beta & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & -1 & 2 & -1 & \\ & & \dots & & \\ & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & \beta \end{bmatrix}$$

\hat{f} peut maintenant être trouvé par :

$$\hat{f} = (A^t A + \gamma H)^{-1} A^t t_m \quad (4.29)$$

On peut constater que dès qu'on a trouvé une bonne valeur de γ , on peut écrire :

$$\hat{f} = C \cdot t_m \quad (4.30a)$$

avec :

$$C = (A^t A + \gamma H)^{-1} A^t \quad (4.30b)$$

Le calcul de \hat{f} est alors une multiplication matricielle qui est très rapide et simple. Cela permet le calcul d'une distribution granulométrique en temps réel, si γ est toujours constant.

4.2.2.2 Programmation : PSDCALC.PAS

L'algorithme d'inversion linéaire fait partie d'un logiciel écrit en Borland Pascal version 7.0 qui s'appelle PSDCALC.PAS. Ce logiciel interagit avec d'autres logiciels :

- *QCALC.PAS* :
calcul de la matrice A
- *PSDVIS.PAS* :
visualisation des distributions granulométriques en fonction de γ
- *MANIP1.PAS*, *FC.PAS* :
acquisition des données pour la sonde turbidimétrique *in situ* (décrites dans le chapitre neuf)

Les interactions des logiciels sont présentées sur la figure 4.11. Avant de lancer PSDCALC.PAS on doit :

- calculer la matrice A avec *QCALC.PAS* et les valeurs stockées dans un fichier - l'échelle de λ_0 , D et les fonctions $m(\lambda_0)$ et $\omega(\lambda_0)$ doivent toutes être spécifiées pendant ce calcul
- choisir jusqu'à 24 valeurs de γ
- mettre tous les spectres à traiter dans un répertoire spécifique des données

Le logiciel cherche en premier le fichier qui contient la matrice A . Ensuite il calcule, pour la première valeur de γ , la matrice C , en utilisant la procédure d'inversion de matrice fournie dans la boîte à outils numériques de Borland (version 4.0). Une recherche des spectres est faite dans le répertoire des données, et chaque spectre est multiplié avec la matrice C . Les résultats sont stockés dans des fichiers séparés, et les valeurs efficaces d'erreur et de validation croisée sont calculées. La matrice C est effacée, et la prochaine valeur de γ est prise. Le temps de calcul d'une distribution granulométrique après l'inversion est à peu près d'une seconde. Les résultats de chaque spectre sont visualisés avec l'aide du logiciel *PSDVIS.PAS*.

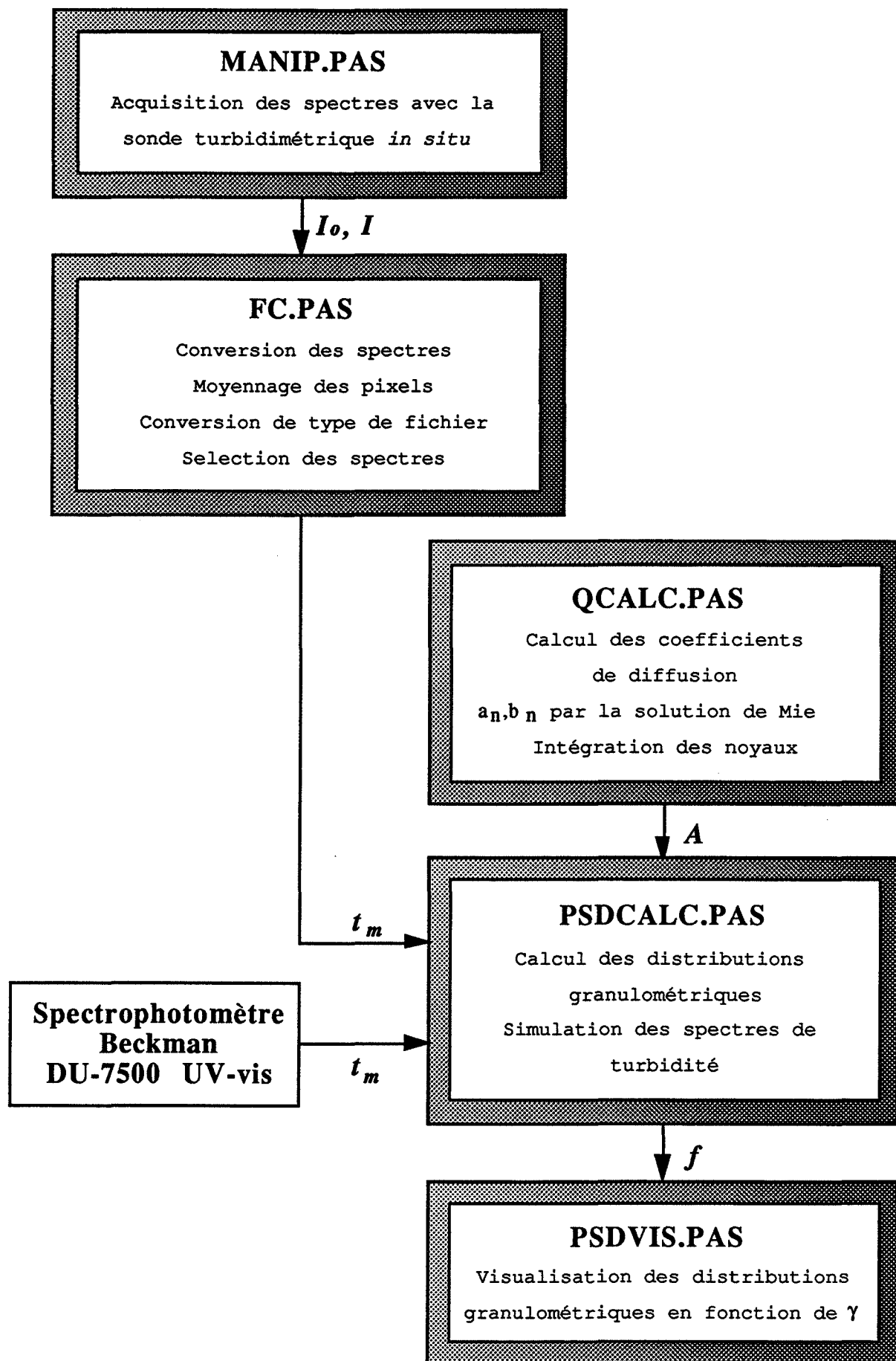
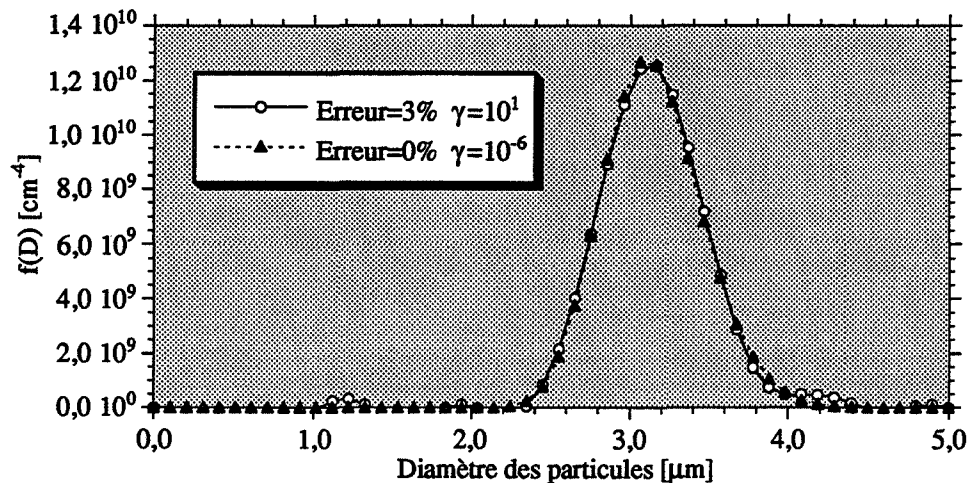


Figure 4.11 : Interaction des logiciels pour le calcul des distributions granulométriques par la méthode d'inversion linéaire (MANIP.PAS et FC.PAS sont présentés dans le chapitre neuf).

(a) Distribution granulométrique simulée et retrouvée [$D = 3,134\mu\text{m}$, $\sigma = 0,1$]



(b) Valeur efficace de l'erreur en fonction du paramètre de contrainte.

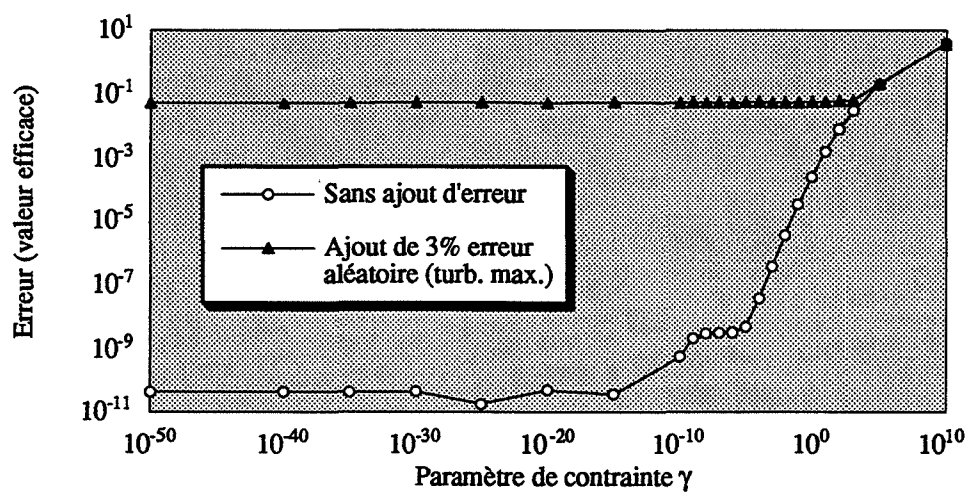


Figure 4.12 : Effet d'un ajout d'erreur de 3% au spectre de turbidité sur la qualité de calcul de la distribution granulométrique.

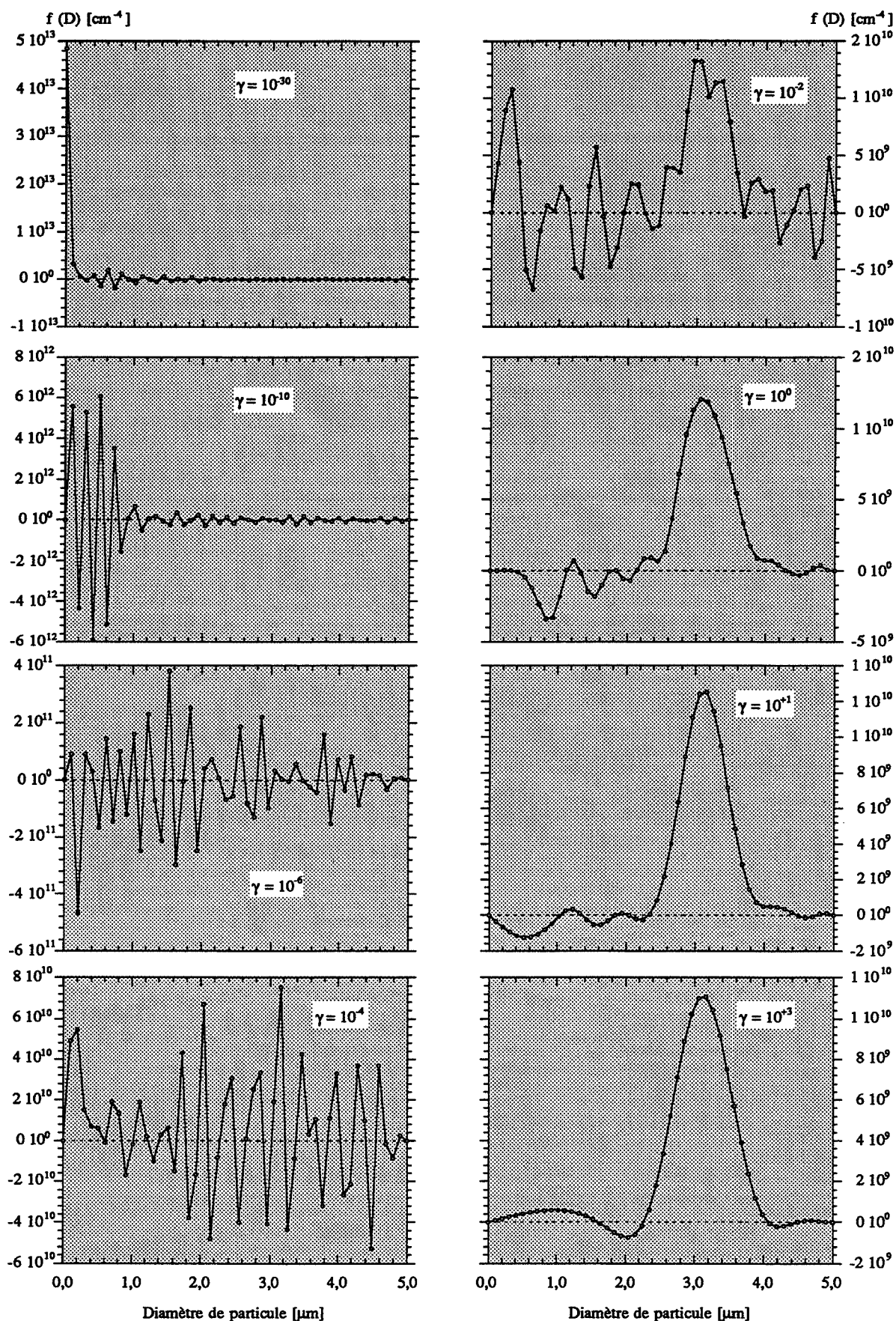


Figure 4.13 : Evolution de la forme de la distribution granulométrique calculée en fonction de la valeur du paramètre de contrainte pour un spectre turbidimétrique simulé [distribution log-normale $D = 3,134\mu\text{m}$ $\sigma = 0,1$ erreur aléatoire de 3% turbidité maximum].

D_1 (ΔD)	D_2	λ_{01} ($\Delta \lambda_0$)	λ_{02}	ω
[μm]		[nm]		[°]
0 (0,01)	0,5	194 (2)	800	0
0 (0,02)	1,0	194 (2)	800	0
0 (0,1)	5,0	194 (2)	800	0
0 (0,4)	20,0	194 (2)	800	0

Tableau 4.4 : Paramètres utilisés pour calculer les matrices A des noyaux pour une suspension de latex de polystyrène dans l'eau

4.2.2.3 Résultats

Dans cette partie on expose quelques résultats concernant des simulations et de vraies expériences. Nous nous sommes servis de quatre matrices A dans nos calculs, chacune avec une échelle linéaire de diamètres différente (voir le tableau 4.4).

(a) Simulation

Pour voir l'efficacité de cette méthode on a calculé la distribution à partir d'un spectre simulé, en utilisant encore une distribution log-normale. Deux problèmes ont été abordés :

- La simple inversion unique avec seulement l'erreur numérique de l'ordinateur : la meilleure distribution trouvée ($\gamma = 10^{-6}$) est présentée sur la figure 4.12 (a). L'erreur efficace est calculée par :

$$\varepsilon_{rms} = \frac{\sqrt{(t_m - t_c)^2}}{t_m} \quad (4.31)$$

Sur la figure 4.12 (b), $\log(\varepsilon_{rms})$ est une fonction de $\log(\gamma)$. On constate immédiatement que l'erreur minimale ne se trouve pas à $\gamma = 0$ (mais plutôt à $\gamma = 10^{-25}$), c'est à dire que même sans bruit de mesure, on n'arrive pas à faire une inversion classique.

- Une addition de bruit aléatoire (3% de la valeur maximum de la turbidité) au spectre avant inversion : cela simule le signal qu'on peut attendre dans une mesure réelle (la figure 4.13 montre l'évolution de la forme de $f(D)$ en fonction de γ). Ici aussi, la distribution granulométrique de départ est retrouvée (pour $\gamma = 10^1$, figure 4.12 (a)). On voit que maintenant la courbe $\log(\varepsilon_m) = f(\log(\gamma))$ possède un palier plus élevé que dans le cas sans ajout d'erreur (voir la figure 4.12 (b)).

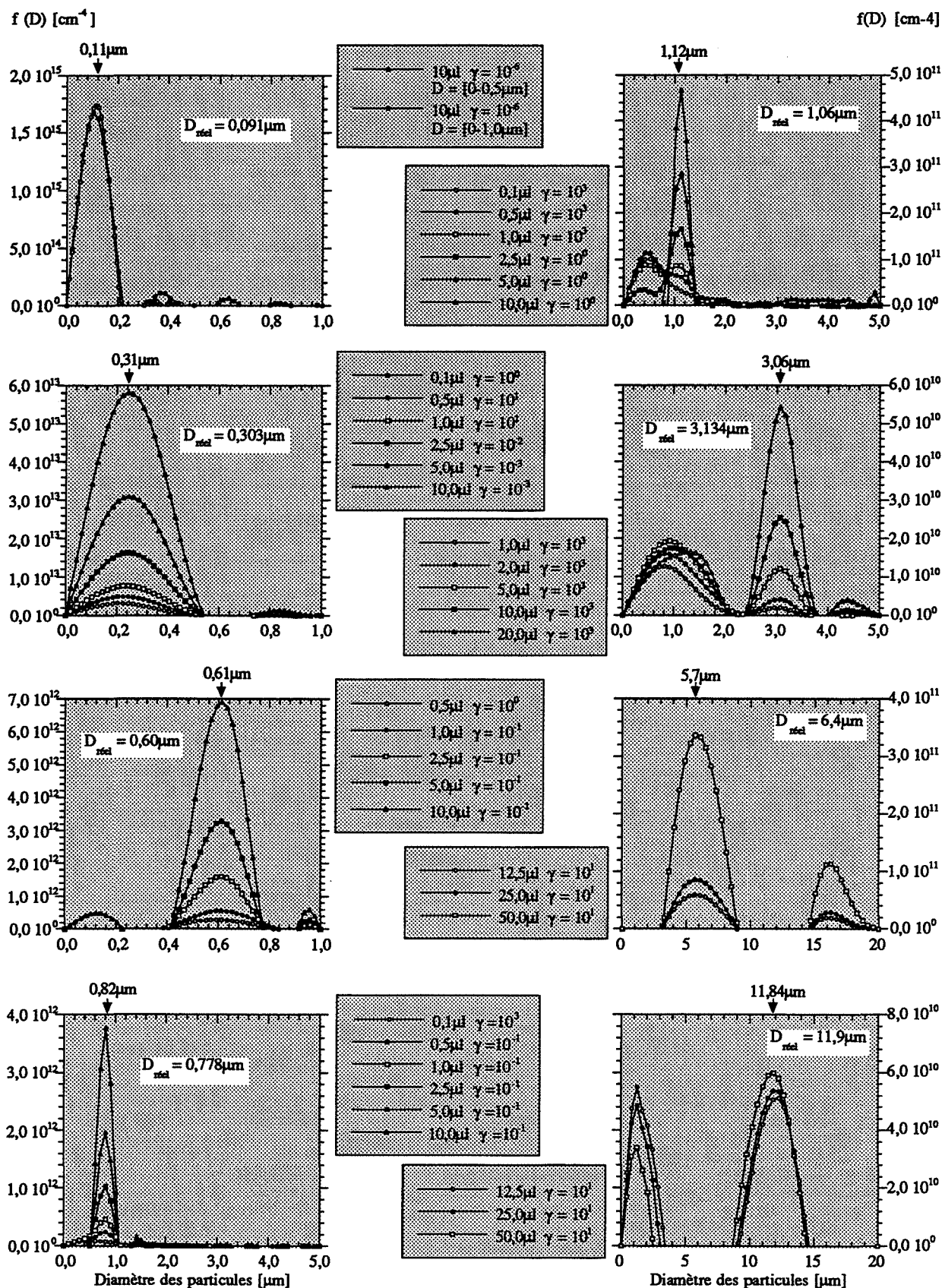


Figure 4.14 : Distributions granulométriques calculées à partir des spectres turbidimétriques mesurés pour des suspensions monomodales des billes de latex de polystyrène dans l'eau (voir la figure 3.2).

(b) Calculs à partir de mesures réelles pour les suspensions monomodales

Sur les figures 4.14, on présente les distributions granulométriques déterminées pour les suspensions réelles monomodales du latex de polystyrène dans l'eau. Elles sont calculées à partir des spectres turbidimétriques mesurés (voir le chapitre trois). On a choisi dans chaque cas, la valeur de γ qui correspondait le mieux à la distribution réelle. On constate que les diamètres principaux ont été déterminés dans pratiquement chaque cas (voir le résumé sur le tableau 4.5). Néanmoins, pour les diamètres de 3,134 μm à 11,9 μm , on peut constater qu'un deuxième pic de bruit est évident pour chaque distribution qui est en effet un artefact de calcul. Pour la plupart des diamètres, le nombre des particules calculé ne correspond pas bien à celui calculé à partir de la concentration réelle de la suspension.

Sur la figure 4.15, on montre une comparaison entre les concentrations en nombre des particules déterminées par l'inversion linéaire et calculées à partir de la concentration de la suspension réelle. On voit que la concentration en nombre estimée par le logiciel est presque toujours plus grande.

La valeur de γ a varié considérablement selon le diamètre moyen de la distribution. Le temps pour retrouver une distribution (après avoir choisi une valeur de γ) est à peu près de 1 seconde.

D réel [μm]	D prédit [μm]	γ	Commentaire sur les distributions calculées
0,091	0,11	10^{-6}	bien
0,303	0,31	10^{-3}	bien mais assez large
0,46	0,49	10^{-2}	bien
0,60	0,61	10^{-1}	bien
0,778	0,82	10^{-1}	bien
1,06	1,12	10^0	bien pour les concentrations plus élevées
3,134	3,06	10^3	deuxième pic vers 1 μm
6,40	5,71	10^1	deuxième pic vers 17 μm
11,90	11,84	10^1	deuxième pic vers 1 μm

Tableau 4.5 : Résumé sur la détermination
des distributions monomodales

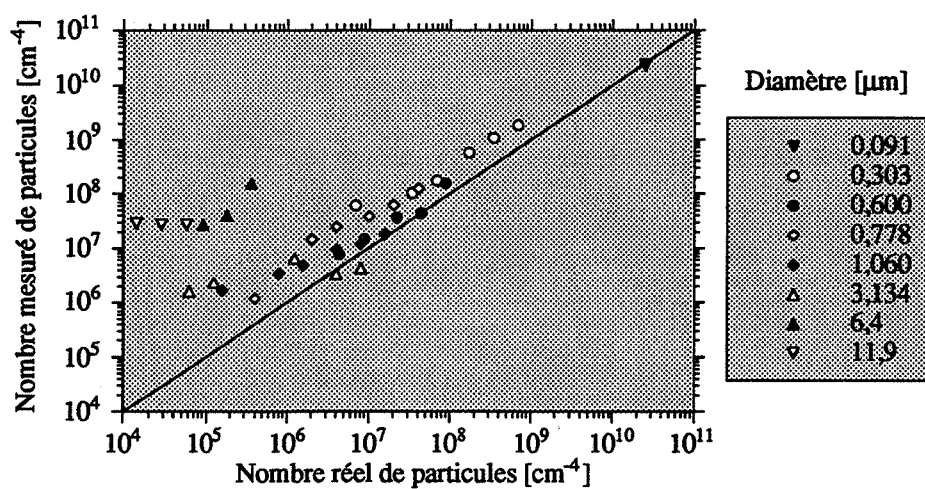


Figure 4.15 : Comparaison entre le nombre de particules déterminé à partir de la concentration et calculé par inversion linéaire.

D_1 réel [μm]	D_2 réel [μm]	D_1 prédit [μm]	D_2 prédit [μm]	γ	Commentaire sur les distributions calculées
0,778	1,060	0,92	0,92	10^0	passable
0,778	3,134	-	3,06	10^3	mauvais
1,060	3,134	0,92	3,06	10^3	bien
0,600	0,778	0,61	1,06	10^{-2}	bien
0,600	1,060	0,41	1,06	10^{-1}	bien
0,600	3,134	0,31	3,16	10^{-1}	passable

Tableau 4.6 : Résumé sur la détermination des distributions bimodales

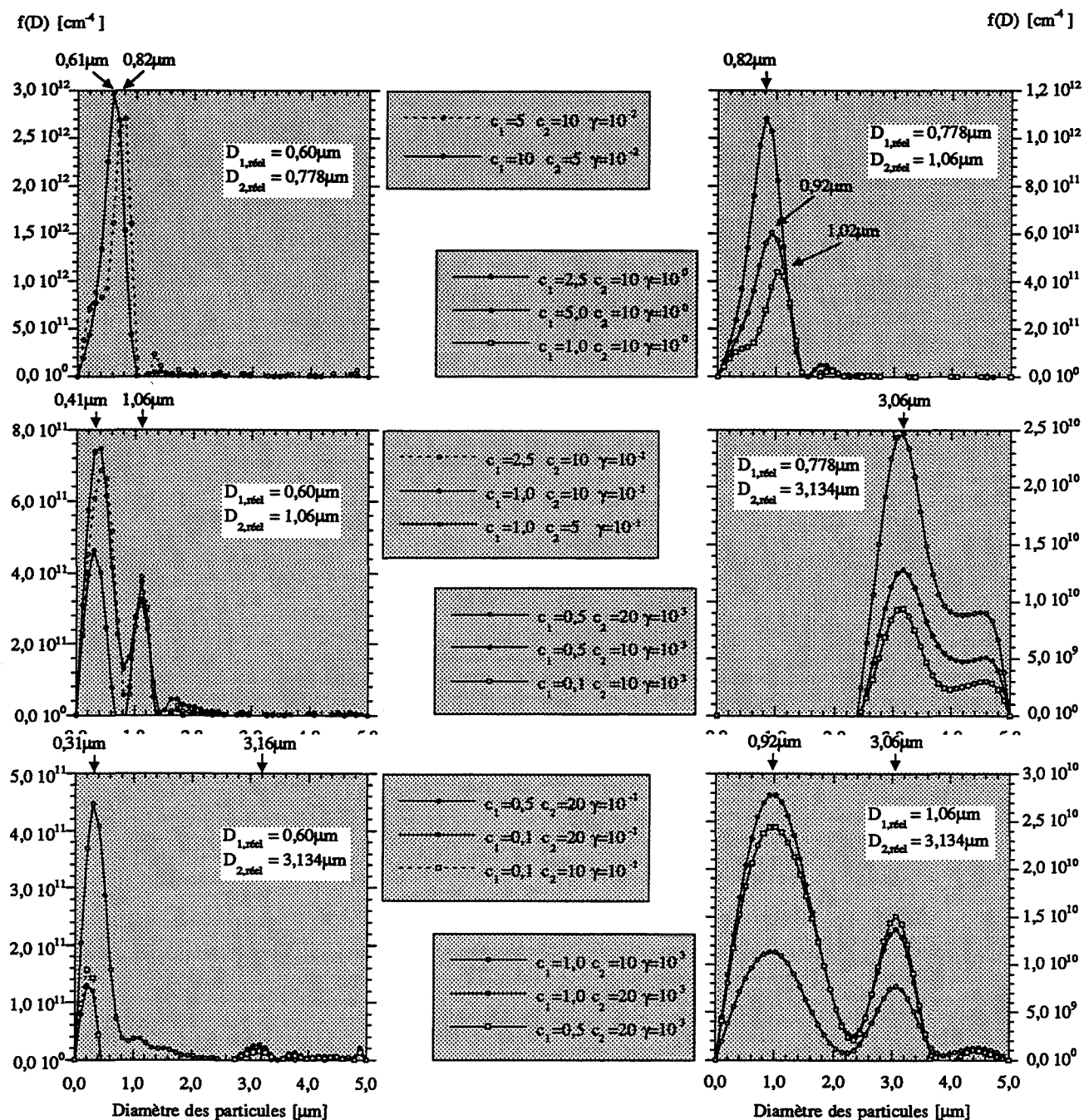


Figure 4.16 : Distributions granulométriques calculées à partir des spectres turbidimétriques mesurés pour des suspensions bimodales de billes de latex de polystyrène dans l'eau (voir la figure 3.5).

(c) Mesures réelles pour les suspensions bimodales

Sur les figures 4.16, on présente les distributions granulométriques bimodales déterminées pour les suspensions réelles de latex de polystyrène dans l'eau. Dans plusieurs cas, l'inversion a bien réussi à séparer les deux diamètres (voir le résumé sur le tableau 4.6). Quand les diamètres sont assez proches, un seul pic moyen apparaît (par exemple, le mélange entre les billes de $0,778\mu\text{m}$ et $1,06\mu\text{m}$). Comme on a vu pour les suspensions bimodales, chaque diamètre a été lié à une valeur de γ . Cela rendait le choix de γ plus difficile dans le cas des distributions bimodales parce que selon la valeur de γ un diamètre a été plus favorisé qu'un autre. Par exemple, pour le mélange des billes de $0,778\mu\text{m}$ et $3,134\mu\text{m}$ on a choisi de montrer le pic de $3,134\mu\text{m}$ qui apparaît pour $\gamma = 10^3$. Cependant, si on avait choisi $\gamma = 10^{-2}$, on aurait trouvé plutôt un grand pic vers $1\mu\text{m}$.

chapitre **Cinq**

Discussion

MESURES TURBIDIMÉTRIQUES

**Erreurs dans la concentration réelle des suspensions
Variation de la forme des spectres en fonction de la concentration
Courbes de Beer-Lambert**

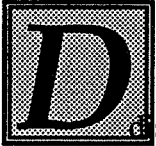
EXPLOITATION DES SPECTRES

**Calcul de Q_{ext} par la théorie de Mie
Comparaison entre la simulation et les mesures réelles
Effet de l'angle fini d'acceptance sur la forme des spectres**

CHOIX D'UNE MÉTHODE GRANULOMÉTRIQUE

**Mise en évidence du mauvais conditionnement du problème
Comparaison entre les deux méthodes granulométriques
Inversion linéaire**

PERSPECTIVES



ans ce chapitre, les efficacités des méthodes expérimentales et numériques sont discutées.

On parle des problèmes de mesure et des allures obtenues pour des spectres réels. L'effet de l'angle fini d'acceptance sur la forme des spectres et sur l'inversion linéaire est discuté. Le mauvais conditionnement du problème inverse est mis en évidence et les deux algorithmes granulométriques sont comparés. Des améliorations déjà apportées aux méthodes granulométriques et d'autres envisagées sont ensuite présentées.

5.1 MESURES TURBIDIMÉTRIQUES

5.1.1 Erreurs dans la concentration réelle des suspensions

La dilution des suspensions de latex nous a posé plusieurs problèmes. Comme on l'explique dans la partie expérimentale 3.1, les échantillons sont prélevés grâce à une micropipette, puis soumis à des dilutions successives pour obtenir les concentrations voulues. Cependant, même en prélevant une quantité relativement grande de la suspension de 1ml, l'utilisation de la micropipette ne peut pas assurer une très grande précision pour cette sorte de préparation. D'autre part, on constate presque toujours un dépôt sec au bord du flacon, ce qui prouve que la concentration réelle dans la bouteille n'est pas précisément connue. Dans une prochaine étude, il serait très utile de disposer d'un moyen de vérification de la concentration en nombre et de la distribution granulométrique de l'échantillon.

5.1.2 Variation de la forme des spectres en fonction de la concentration

Pour la recherche des paramètres granulométriques à partir des spectres turbidimétriques, on est confronté à un problème d'analyse du signal; plus le spectre est "riche" (c'est à dire comporte des maxima ou minima locaux), mieux on en tirera l'information qu'il contient. En divisant un spectre turbidimétrique par sa valeur efficace, la forme (et donc sa qualité en termes d'analyse de signal) des spectres peut être comparée quelle que soit la concentration des particules.

Une comparaison des formes des spectres (présentée sur la figure 3.3) montre que le spectre de turbidité est le plus riche en informations pour les tailles autour de $1\mu\text{m}$. La région spectrale de 190 à 400nm, qui correspond à une bande d'absorption du polystyrène, est, elle aussi, riche en informations et peut être exploitée en utilisant toutefois l'indice de réfraction complexe. De même on peut remarquer que :

- *pour les petits diamètres ($< 0,6\mu\text{m}$) :*

l'extinction de la lumière concerne plutôt la région spectrale du proche-ultraviolet (cette zone est d'extension réduite et marquée par l'absorption du polystyrène, ce qui complique l'analyse et nous oblige à utiliser l'indice de réfraction complexe pour

l'exploiter);

- *pour les diamètres intermédiaires (de $0,6\mu\text{m}$ à $3,1\mu\text{m}$) :*
les formes des spectres turbidimétriques sont très variées et uniques pour un diamètre donné de particule;
- *pour les grands diamètres ($> 3,1\mu\text{m}$) :*
il n'existe que très peu d'informations disponibles sur les distributions granulométriques car les spectres sont très plats (variation limitée du facteur d'efficacité d'extinction en fonction de la longueur d'onde) et assez bruités (nombre des particules faible).

Sur la figure 3.2, on voit qu'aux faibles concentrations, la forme des spectres est moins reproductible que pour des concentrations plus élevées. Cela explique la difficulté de détermination granulométrique des échantillons à faibles concentrations (par exemple figure 4.14, $D = 1,06\mu\text{m}$ aux concentrations inférieures à $2,5\mu\text{l}/100\text{ml}$).

5.1.3 Courbes de Beer-Lambert

On voit sur les figures 3.4 que les droites de Beer-Lambert sont souvent confirmées, malgré les erreurs dans les concentrations réelles. Une erreur systématique est introduite au début avec le prélèvement dans le flacon, mais les dilutions sont beaucoup plus précises. On peut donc dire que la loi est vérifiée mais sur une échelle de concentration en nombre plutôt arbitraire.

Les non-linéarités ont les origines suivantes :

- aux petits diamètres, les courbes sont convexes et imputables aux suspensions trop chargées. La loi n'est pas vérifiée à cause de la diffusion multiple (qui ne doit pas être confondue avec la lumière parasite du spectrophotomètre qui apparaît aux absorbances plus fortes).
- aux grands diamètres, les courbes sont concaves, suite à une sédimentation des particules dans la cellule de mesure.

Dans la partie consacrée à l'inversion linéaire (4.2.2), les distributions granulométriques déterminées ont été en fait souvent monodisperses. Sauf pour les billes aux diamètres les plus grands (problème de sédimentation), il n'y avait que très peu d'évolution du spectre de turbidité mesuré au cours du temps comme aurait pu en provoquer une agglomération.

5.2 EXPLOITATION DES SPECTRES

5.2.1 Calcul de Q_{ext} par la théorie de Mie

Les calculs des coefficients de diffusion par la solution de Mie ont été vérifiés par comparaison avec plusieurs travaux [Pendorf 1957, Kerker 1969, Van de Hulst 1957]. Par rapport aux approximations, notre calcul rigoureux est très riche en informations et peut être exploité de diverses façons, par exemple : on peut calculer l'efficacité d'extinction ou les gains angulaires pour n'importe quelle valeur de m (réel ou complexe), θ et φ . Grâce aux formules de récurrence de [Lentz 1976] et [Wiscombe 1980], le calcul est fiable pour les valeurs de n très élevées (>500) et donc de α . Les calculs des noyaux d'intégration utilisés dans la détermination d'un spectre turbidimétrique sont maintenant faisables sur un PC de bureau - sur un Kenitech 486-DX2 / 50MHz et pour la matrice calculée dans la partie 4.2.2 (dimensions [306 x 50]), le calcul a pris moins de 2h.

5.2.2 Comparaison entre la simulation et les mesures réelles

La comparaison entre les spectres simulés et mesurés montre d'une part la validité de la théorie de Mie et d'autre part l'efficacité de l'intégration par quadrature numérique. Toutefois, ce calcul exige une très bonne connaissance de l'indice relatif de réfraction en fonction de la longueur d'onde, ce qui nous a conduit à calculer rigoureusement cette fonction pour le cas du latex de polystyrène dans l'eau.

En comparant les formes du spectre de turbidité pour chaque taille de particules avec $\sigma = 0$ (c'est-à-dire pour des suspensions monodispersées), il est apparent que les différents diamètres donnent des spectres tout à fait différents (figure 5.1 (a)). Cependant, en comparant les formes des spectres obtenus avec $\sigma = 1$ (polydispersité importante), les spectres sont très similaires quel que soit le diamètre moyen (figure 5.1 (b)). Si on applique cela au calcul de la distribution granulométrique, il est satisfaisant de constater que les spectres de chaque taille sont uniques, au moins pour les distributions à petit σ (c'est-à-dire assez monodispersées). Cependant, aux plus fortes valeurs de polydispersité (grand σ), les spectres sont tous semblables, c'est à dire qu'au delà d'une certaine intensité de bruit de mesure, il pourrait être impossible de discerner les différents spectres.

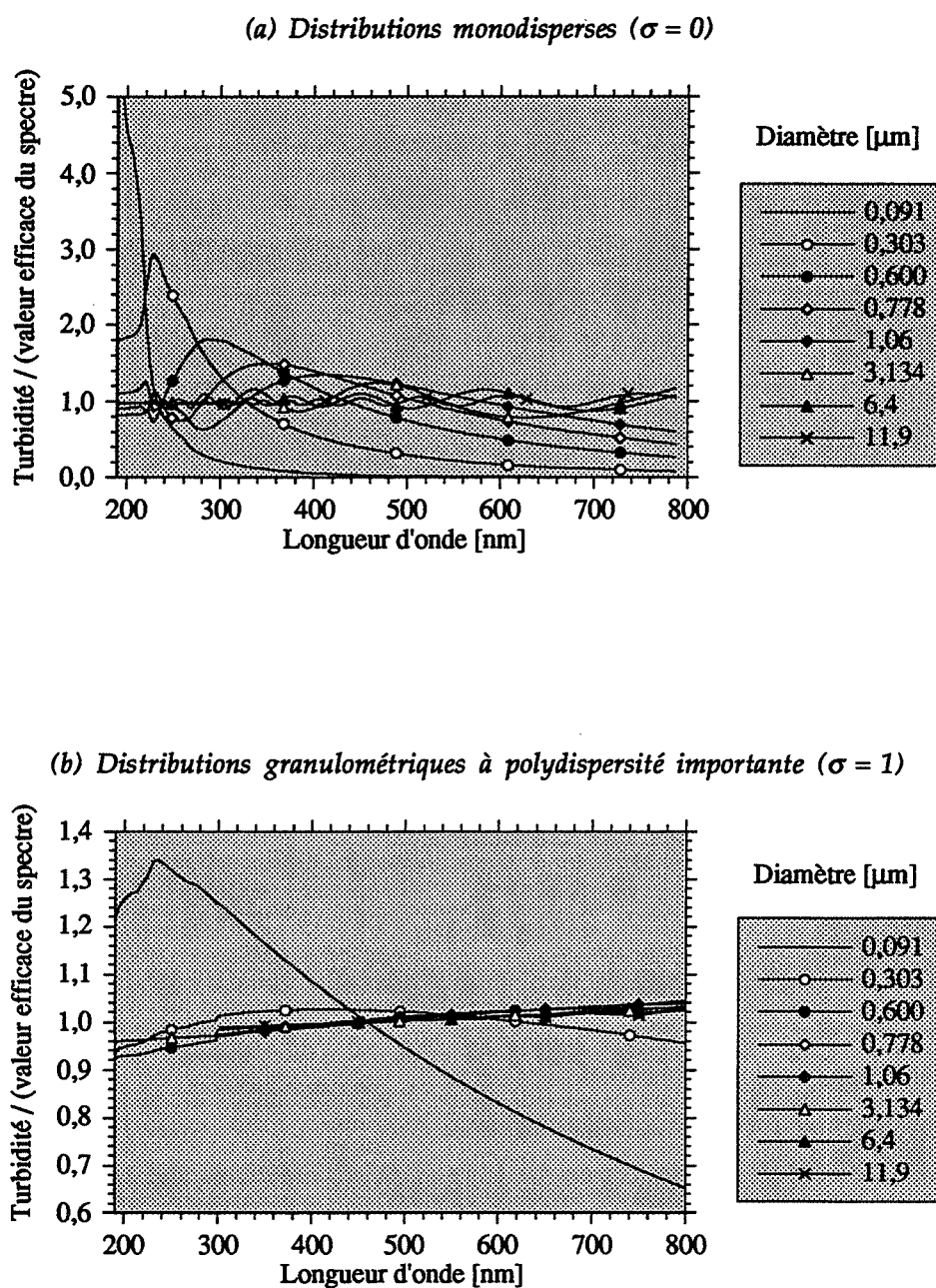


Figure 5.1 : Comparaison entre les formes des spectres de turbidité simulés pour différentes tailles des particules des billes de latex de polystyrène dans l'eau.

5.2.3 Effet de l'angle fini d'acceptance sur la forme des spectres

L'effet de ω sur l'évolution de Q_{ext} a été étudié dans la partie 4.1.2.1, où on a montré que l'angle fini d'acceptance ω modifiait l'efficacité d'extinction, surtout pour les particules aux diamètres plus grands. Dans la partie 4.1.6, l'effet de ω sur les spectres simulés se traduit par une déformation du spectre toujours pour les grands diamètres. Il faut noter que cet effet de déformation est en réalité complexe car ω est une fonction de la longueur d'onde dans notre montage (aberration chromatique). Le fait qu'on n'a pas pu tenir compte de la variation de ω peut expliquer le mauvais accord constaté pour la simulation des spectres à 6,4 et 11,9 μm .

5.3 CHOIX D'UNE MÉTHODE GRANULOMÉTRIQUE

5.3.1 Mise en évidence du mauvais conditionnement du problème

5.3.1.1 La matrice $A^t A$

Un système d'équations est mal conditionné si les solutions des équations sont très sensibles aux petites modifications des coefficients. Dans un tel cas, si le déterminant D des coefficients est calculé pour une ligne ou une colonne quelconque, D sera petit par rapport à certains termes de la somme [Twomey 1977]. Pour comprendre l'effet déstabilisant qui apparaît dans l'inversion linéaire sans contraintes, il faut examiner le lien entre l'inverse de $(A^t A)$ et ses valeurs propres. Si on note :

$$Y = A^t A \quad (5.1)$$

l'inverse de Y appliqué à un vecteur x de composantes respectives v_1, v_2, \dots, v_n selon la base des vecteurs propres u_1, u_2, \dots, u_n donne :

$$Y^{-1}x = l_1^{-1}v_1u_1 + l_2^{-1}v_2u_2 + \dots + l_n^{-1}v_nu_n \quad (5.2)$$

où l_i est une valeur propre de la matrice Y . On peut voir que s'il y a des valeurs propres qui sont très petites, l'inverse de la plus petite deviendra très grand lors de l'inversion Y . Dans ce cas par exemple, s'il y a une valeur propre de l'ordre de 10^{-10} , l'erreur introduite après l'inversion sera multipliée par un facteur de 10^{10} . D'après [Twomey 1977], un tel phénomène n'est pas rare. Puisqu'il n'existe pas un inverse pour une matrice singulière qui a une ou plusieurs valeurs propres égales à zéro, il s'ensuit qu'un système qui possède de très petites valeurs propres (et donc presque singulier) doit avoir un inverse, mais cette inversion est difficile à effectuer numériquement.

Pour quantifier le mauvais conditionnement, on peut calculer le rapport entre la plus grande et la plus petite valeur propre. Lorsque ce rapport est près de 1, les équations sont bien

conditionnées; lorsque la plus petite valeur propre est zéro (et donc le rapport est infini), le déterminant D des coefficients est égal à zéro et, soit les équations n'ont pas de solution, soit la solution n'est pas unique.

Nous présentons maintenant un exemple à titre d'illustration. On a utilisé le logiciel JACOBI.PAS (bibliothèque des outils numériques de BORLAND version 4.0) pour calculer les valeurs propres de la matrice $(A^t A)$. Les valeurs propres sont calculées par la méthode de diagonalisation de Jacobi. Examinons, d'abord, le cas d'une matrice A simplifiée (dimensions réduites de $[21 \times 21]$) calculée pour une suspension de latex de polystyrène dans l'eau en utilisant les paramètres suivants :

$$D = 0 \text{ (0,25) } 5,0$$

$$\lambda_0 = 300 \text{ (25) } 800$$

Les dimensions de A , dans ce cas, sont $[21 \times 21]$. On a trouvé pour $(A^t A)$ que :

$$\frac{|l_{\max}|}{|l_{\min}|} = \frac{7,9 \times 10^3}{1,2 \times 10^{-12}} \approx 10^{16} \quad (5.3)$$

Ceci montre que ce problème est très mal conditionné. Comme on l'a vu dans la partie 4.2.2, l'inversion de la matrice pour ce même problème avec contraintes s'écrit :

$$\hat{f} = \{A^t A + \gamma H\}^{-1} A^t \cdot t \quad (5.4)$$

L'addition de la matrice (γH) à $(A^t A)$ augmente les éléments situés sur les diagonales centrales de $(A^t A)$ avec de petites valeurs positives (dont la grandeur est déterminée par la valeur choisie de γ). Les valeurs sur les diagonales sont reliées aux valeurs propres de la matrice; en augmentant les plus petites valeurs sur les diagonales, on supprime effectivement les plus petites et plus problématiques des valeurs propres. Au point d'équilibre (contrôlé par γ) les oscillations dans la solution disparaissent et la fonction réelle $f(D)$ peut être retrouvée.

Sur la figure 4.8, la topographie de la fonction des résidus (équation 4.20) en fonction des paramètres du diamètre moyen et l'écart type a été montré. La vallée peut également être donc considérée comme une visualisation du mauvais conditionnement du problème, c'est à dire que la vallée représente un lieu des solutions en nombre infini pour un ensemble d'équations.

Il faut noter que la méthode d'inversion linéaire est satisfaisante quand l'erreur introduite dans le signal mesuré est purement aléatoire (voir la figure 4.12 (a)), par exemple le bruit électronique dans la numérisation du signal. Cependant, l'existence d'une erreur systématique (par exemple un écart entre le modèle et le système réel) est beaucoup plus difficile à corriger avec cette méthode parce que l'erreur n'est pas éliminée pendant l'inversion.

Description	Optimisation	Inversion Linéaire
Nombre de longueurs d'onde utilisées	2 à 10	Tout le spectre (testé jusqu'à 306)
Temps du calcul des noyaux	10min	2h
Temps de recherche d'une distribution	30s (pour $N_w = 2$)	<1s (pour $N_w = 306$)
Calcul préliminaire exigé pour la recherche de la distribution ?	Non	Oui, selection du paramètre de contrainte γ
Utilisation possible quand des erreurs sont présentes dans les mesures ?	Non	Oui
Paramètres granulométriques déterminés	Paramètres d'une distribution log-normale (diamètre moyen et écart type)	50 classes granulométriques en nombre
Possibilité de déterminer une distribution granulométrique bimodale ?	Non	Oui
Connaissance exigée du nombre de particules ?	Oui	Non

Tableau 5.1 : Caractéristiques des méthodes granulométriques utilisées

5.3.1.2 Courbes de Beer-Lambert sur les mesures réelles

Sur la figure 3.4, les courbes de Beer-Lambert sont présentées pour les mesures réelles de turbidité. Au niveau du calcul des distributions granulométriques, on constate pourquoi les inversions sont toujours difficiles. Selon la relation entre le spectre turbidimétrique t_m , et la distribution granulométrique f , on a déjà vu que :

$$t_m = A.f \quad (5.5)$$

où A est une matrice calculée à partir de la théorie de Mie. En principe, les éléments de cette matrice sont donnés par les pentes de chaque droite de Beer-Lambert. Pour avoir une matrice bien conditionnée, il faudrait avoir des pentes différentes. Cependant, ces droites font apparaître des pentes très proches (surtout aux diamètres de $3,1\mu\text{m}$, $6,4\mu\text{m}$ et $11,9\mu\text{m}$, ainsi qu'aux petites tailles, $0,091\mu\text{m}$ et $0,46\mu\text{m}$, aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 800nm).

5.3.2 Comparaison entre les deux méthodes granulométriques

Deux méthodes granulométriques ont été essayées dans le but de déterminer une distribution granulométrique à partir des mesures de turbidité à plusieurs longueurs d'onde. Les caractéristiques principales de chaque méthode sont reportées dans le tableau 5.1. La méthode de l'inversion linéaire s'est montrée bien supérieure dans presque tous les cas. Il faut quand même noter que la méthode d'optimisation originale de prédiction-correction est bien adaptée à une recherche rapide et fiable dans des conditions assez extrêmes d'une vallée.

5.3.3 Inversion linéaire

5.3.3.1 Amélioration de l'inversion

Plusieurs pistes ont été exploitées pour améliorer la détermination granulométrique à partir de l'inversion linéaire :

(a) modélisation d'extinction par une particule absorbante

On constate, comme [Elicabe & Garcia-Rubio 1989], que l'exploitation des bandes d'absorption, en utilisant un indice de réfraction complexe dans le calcul des facteurs d'efficacité d'extinction, améliore notablement l'inversion de la matrice (A^tA).

(b) informations précises sur la variation de l'indice relatif de réfraction en fonction de la longueur d'onde

Des telles informations signifient que le modèle de diffusion de la lumière sera beaucoup plus juste. On a trouvé qu'une bonne connaissance de l'indice de réfraction améliore considérablement l'inversion de la matrice.

(c) matrice A surdimensionnée

L'utilisation d'un grand nombre de longueurs d'onde par rapport au nombre de classes granulométriques déterminées signifie que le problème est surdimensionné, c'est à dire qu'il existe plus d'équations que d'inconnues. On s'est servi de 306 longueurs d'onde différentes et 50 classes granulométriques. L'inversion et surtout la répétabilité ont été améliorées par rapport à une matrice à dimensions égales.

(d) méthode améliorée de quadrature numérique

Le calcul de noyaux s'effectue par une méthode de quadrature plus complexe. En effet, la quadrature a été effectuée en remplaçant la fonction f par un polynôme de deuxième degré plutôt qu'en interpolant linéairement. On constate qu'il y a une certaine amélioration dans les résultats, mais relativement limitée.

(e) fonction de contrainte plus élaborée

La fonction scalaire $q(\hat{f})$ a été définie normalement comme une fonction de deuxième différence. On a essayé une fonction de troisième et même de quatrième différence, mais on n'a pas trouvé une amélioration nette dans la détermination de la distribution granulométrique. Au contraire, la contrainte devenait beaucoup trop stricte et laissait beaucoup moins de liberté d'expression de la distribution granulométrique. Cela menait même à une dégradation dans la qualité des distributions retrouvées. On a donc conservé la fonction de deuxième différence.

(f) moyennage des longueurs d'onde

Le moyennage des valeurs de turbidité sur plusieurs longueurs d'onde voisines peut normalement augmenter le rapport signal sur bruit. De plus, chaque pixel sur la barrette de photodiodes dans le spectrophotomètre correspond déjà à un domaine de longueurs d'onde de 2,5nm sur laquelle la valeur d'intensité de la lumière est moyennée. Or, le calcul des éléments dans la matrice A devrait être effectué pour une longueur d'onde précise. On a pu prouver que les distributions granulométriques sont souvent meilleures en prenant les valeurs correspondant réellement à chaque longueur d'onde plutôt que la moyenne sur plusieurs pixels.

Dans le même ordre d'idée, le lissage de spectres par la transformée de Fourier a même dégradé le calcul de la distribution granulométrique. En effet, un tel lissage introduit une incertitude supplémentaire.

5.3.3.2 Choix du paramètre de contrainte γ

Trois méthodes ont été proposées par la littérature pour aider dans la sélection du paramètre de contrainte γ :

- [Twomey 1977] propose l'utilisation de la valeur efficace de l'erreur entre le spectre de turbidité mesuré et celui calculé à partir de la distribution granulométrique déterminée (équation 4.31). Dans notre expérience, ce calcul peut aider à comprendre

le problème de mauvais conditionnement, mais le minimum de cette erreur ne s'est jamais trouvé à la même valeur de γ que la meilleure distribution granulométrique.

- [Brandolin & coll 1991a] utilise une méthode appelée la technique de validation croisée [Golub & coll 1978] où :

$$V(\gamma) = m \frac{\left\| [I - A(A^t A + \gamma H)^{-1} A^t] \cdot t \right\|^2}{\text{Trace} \left\{ [I - A(A^t A + \gamma H)^{-1} A^t] \right\}^2} \quad (5.6)$$

Le minimum de cette fonction doit normalement contenir la meilleure distribution granulométrique. En fait, dans notre expérience, une telle fonction n'aide pas beaucoup dans la sélection de γ .

- L'utilisation des valeurs propres de $(A^t A)$ comme valeurs de γ . Cette méthode a été utilisée déjà par [Eliçabe & Garcia-Rubio 1989] avec succès. Nous pensons que c'est une méthode prometteuse qui pourrait être étudiée d'une façon plus approfondie dans l'avenir.

Pour cette étude, on a choisi dans chaque cas une valeur de γ qui correspondait le mieux avec notre distribution granulométrique originale. Cependant, pour obtenir une méthode fiable, il serait souhaitable que la valeur de γ puisse rester constante quel que soit le diamètre des particules. Dans cette étude, cela n'a pas été le cas - au contraire, la valeur de γ , en général, augmente avec le diamètre. Cela signifie que l'inversion devient de plus en plus délicate à cause d'une divergence entre le modèle de diffusion et les mesures réelles.

Ce résultat peut être comparé avec celui de l'effet de l'angle fini d'acceptance ω sur la forme des spectres. Nous pensons que γ est plus élevé parce que nous n'avons pas pris correctement en compte l'effet de ω aux diamètres plus grands. Il se peut que le problème de la variation de γ puisse être réglé en jouant sur la valeur de ω . Une bonne connaissance de la variation de l'angle fini d'acceptance en fonction de la longueur d'onde pour le système optique utilisé est donc exigée dans les futures études.

5.3.3.3 Sensibilité de la méthode granulométrique

D'après les figures 4.14 et 4.16 qui présentent les distributions granulométriques déterminées par la méthode d'inversion linéaire, cette méthode se montre être sensible aux diamètres des particules entre 0,1 et 12 μm . Il faut tout de même reconnaître que nous n'avons pas eu un succès très franc avec le calcul du nombre de particules en suspension. Cela est dû à la fois à un problème de variation de γ en fonction du diamètre et aussi aux erreurs dans les mesures de concentrations réelles des suspensions.

5.4 PERSPECTIVES

Dans l'avenir proche, la suite de ce projet sera de faire davantage des mesures de turbidité en utilisant des suspensions latex / eau et aussi d'autres produits tels que, par exemple le dihydrogénophosphate de potassium (KDP), l'alumine ou le dioxyde d'étain pour lesquels l'indice de réfraction entre 190 et 800nm est bien connu.

Il serait très utile de mettre au point des méthodes de mesures sûres et simples des indices de réfraction des solides (surtout en forme dispersée) et des liquides en fonction de la longueur d'onde. Dans tous les cas, il serait peut être possible de faire ces déterminations en appliquant la relation de Kramers-Kronig sur les spectres d'absorption. Ce genre d'étude est déjà présenté par [Ahrenkiel 1971, Milham & coll 1981].

Le mesure ou le calcul de l'angle fini d'acceptance en fonction de la longueur d'onde seront aussi très utiles. Une telle mesure peut dans l'avenir supprimer le dernier obstacle dans l'usage général de la technique de turbidimétrie comme méthode granulométrique. Dans une optique plus lointaine, la méthode la plus sûre sera de minimiser ω au niveau du montage expérimental en utilisant :

- soit des doublets de lentilles qui minimisent l'aberration chromatique des lentilles simples;
- soit des miroirs paraboliques qui n'ont pas un problème d'aberration chromatique (un tel système serait tout de même plus encombrant qu'un système des lentilles simples).

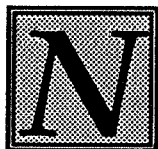
Dans le cadre des recherches complémentaires, qui peuvent soit étendre la gamme sensible des diamètres, soit augmenter la précision de l'inversion, plusieurs études s'imposent :

- la mesure de la lumière diffusée à plusieurs angles d'observation (par exemple la rétrodiffusion) liés par fibres optiques à un spectrophotomètre à entrées multiples (en utilisant une CCD matricielle à la place d'une barrette linéaire de photodiodes). Ce type d'études pourrait sans doute étendre la gamme d'intérêt et en même temps stabiliser l'inversion de la matrice en donnant des informations supplémentaires. En utilisant surtout la rétrodiffusion, la granulométrie des suspensions chargées pourrait être abordée - en effet, à ce propos, des recherches menées par F. Gruy dans notre laboratoire donnent déjà des résultats encourageants [Tontrup 1994].
- la répartition de la même distribution granulométrique entre deux milieux pour créer un système qui aurait deux valeurs de l'indice relatif de réfraction. Une telle configuration pourrait bien augmenter la stabilité de la matrice dans l'inversion, mais limiterait une utilisation en ligne de la méthode.
- l'utilisation de la spectrophotométrie dans le proche infrarouge. Les lois de la diffusion dépendent du rapport entre la dimension caractéristique de la particule et la longueur

d'onde α plutôt que de la taille seule. En utilisant cette idée, on peut très bien augmenter la taille auquel l'appareil est sensible par l'emploi de plus grandes longueurs d'onde. Une simulation effectuée avec un domaine de longueurs d'onde jusqu'à $\lambda_0 = 2500\text{nm}$ a montré que la taille maximum pourrait atteindre $20\mu\text{m}$. Cependant, il faut reconnaître que l'intérêt se porte plutôt vers les particules submicroniques, mais une extension vers l'ultra-violet se heurte au phénomène d'absorption des fibres, lentilles et solvants divers.

chapitre
Six

*Conclusion
à la Réalisation
d'un Capteur
Granulométrique*



Nous avons observé que les mesures de turbidité (entre 190nm et 800nm) sont sensibles aux diamètres de particules compris entre 0,1 et 12 μ m pour le système constitué de billes de latex en suspension dans l'eau. Ceci a été mis en évidence par :

- la très bonne correspondance entre les spectres simulés et mesurés;
- les distributions granulométriques estimées par la méthode d'inversion linéaire.

Nous avons montré à partir des résultats expérimentaux qu'il est possible d'obtenir des informations sur la granulométrie d'une suspension :

- *une distribution à un paramètre* (l'écart type d'une distribution) en comparant la forme d'un spectre mesuré avec celle de spectres turbidimétriques simulés à un diamètre moyen connu;
- *une distribution à deux paramètres*, en l'occurrence un modèle log-normal, à partir des mesures de turbidité à deux longueurs d'onde et d'une connaissance de la fraction volumique (méthode des résidus);
- *une distribution granulométrique multimodale* (sans hypothèse sur la distribution) à partir d'une inversion linéaire (modifiée pour tenir compte d'une matrice mal conditionnée) qui utilise toutes les longueurs d'onde disponibles. Cette méthode s'est montrée capable d'estimer même des distributions bimodales.

Toutefois on se doit de souligner l'importance d'une très bonne connaissance des indices de réfraction de la particule et du milieu en fonction de la longueur d'onde. On a trouvé, comme [Eliçabe & Garcia-Rubio 1989], que l'usage d'une bande d'absorption de la particule peut améliorer la distribution granulométrique estimée.

Il subsiste toujours des problèmes d'estimation des paramètres granulométriques. Dans le cas des résidus, ils sont liés même à des petites erreurs de mesure de turbidité. Cependant, dans le cas de l'inversion linéaire, la méthode est fondée sur le principe que le problème est mal conditionné. On tient compte des erreurs en introduisant une contrainte dans les calculs. Toutefois, il existe encore des problèmes d'estimation, mais ils sont maintenant plutôt provoqués par une erreur systématique due à la diffusion directe vers le capteur (caractérisée par l'angle d'acceptance ω). Nous avons proposé plusieurs façons d'améliorer les performances de cette méthode dans des prochaines études.

Dans le cadre de ce travail, on a développé un logiciel complet pour le calcul des coefficients de diffusion de Mie quelles que soient les valeurs de m , α , θ , φ . Ce calcul ne présente aucun problème d'erreur de troncature et il est donc capable de calculer les coefficients des ordres très élevés. On a aussi réalisé une méthode d'optimisation originale adaptée à la recherche des minima dans la topographie d'une vallée.

La théorie de la diffusion de la lumière et les logiciels développés dans cette partie vont maintenant être appliqués à une étude sur la fragmentation de cristaux dans un réacteur agité.

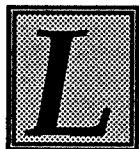
chapitre

Sept

Introduction à l'Étude de la Fragmentation des Cristaux en Suspension

Often you must have seen them
Loaded with ice a sunny winter morning,
After a rain. They click upon themselves
As the breeze rises, and turn many-coloured
As the stir cracks and crazes their enamel.
Soon the sun's warmth makes them shed crystal shells
Shattering and avalanching on the snow crust -
Such heaps of broken glass to sweep away
You'd think the dome of heaven had fallen.

Robert Frost (1874-1963) 'Birches' (1916)



La cristallisation est une opération fondamentale du génie des procédés. Cependant, c'est une opération très complexe dépendant de nombreux paramètres. Leur identification complète est difficile, voire impossible.

En 1993, Mersmann s'est posé la question suivante : "*Peut-on concevoir des cristallisoirs à partir de principes de base ?*". Déjà, 18 ans auparavant, [Mullin 1976] posait la même question et sa réponse avait été négative. Mersmann a pu montrer à quel point la recherche avait progressé dans ce domaine, néanmoins sa conclusion est restée négative. Un trop grand nombre de facteurs sont encore mal connus - les informations théoriques et expérimentales permettent seulement de fixer quelques valeurs limites. C'est pourquoi l'industrie est dans la plupart des cas obligée de travailler à partir des résultats expérimentaux pour définir les paramètres d'un cristallisoir en vue de son optimisation. La plus importante caractéristique est la granulométrie qui permet de caractériser, modéliser et prévoir la croissance cristalline, la germination et, plus globalement, la cinétique de précipitation.

La fragmentation des particules dans un écoulement turbulent est un problème d'intérêt général en technologie des poudres, intervenant dans de nombreux procédés : précipitation, floculation et catalyse. La fragmentation peut être néfaste : détérioration de catalyseurs ou perte d'activité enzymatique à la surface de substrat par exemple. Elle peut être désirée, enlèvement de couches extérieures qui ralentissent des vitesses des réactions pendant le déroulement d'opérations telles que l'extraction de tungstène ou la fabrication de l'acide phosphorique par exemple [Conti & Nienow 1980]. La fragmentation des particules et l'interaction entre la fragmentation, la germination et la croissance des particules fragmentées ont une forte influence sur la cristallisation dans un réacteur en continu lorsque le milieu de suspension est légèrement sursaturé. A ce jour, le mécanisme précis de la germination secondaire dans un système solide-liquide quelconque dans un tel réacteur reste imparfaitement connu.

La plupart des études, jusqu'à maintenant, nécessitent le prélèvement d'un échantillon issu de la suspension, la granulométrie est alors mesurée par divers moyens, par exemple diffraction laser, analyse d'images, ou tamisage - chaque méthode ayant ses propres problèmes d'analyse. Nous utilisons ici une sonde turbidimétrique compacte, basée sur le travail présenté dans la première partie de ce mémoire, permettant la caractérisation de la fragmentation de grands cristaux de sulfate de potassium dans une cuve agitée. L'utilisation de cette sonde *in situ*, sensible à la concentration en nombre de particules fines, peut donner des informations uniques sur la contribution de la fragmentation à la germination secondaire.

Le **Chapitre huit** présente des rappels bibliographiques sur les aspects hydrodynamiques d'une cuve agitée, les grandes thèmes de la cristallisation en suspension et les travaux relatifs à la fragmentation des cristaux (expériences et modèles). Seront exposés, en particulier, toutes les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ces modèles, c'est à dire :

- les mécanismes de fragmentation et leurs relations avec l'énergie nécessaire pour l'effectuer (loi de Charles, la théorie de Hertz et Huber);
- les modèles des collisions particule-agitateur et la notion d'efficacité de cible;
- la vitesse efficace de germination (dispersion des vitesses de croissance).

Le **chapitre neuf** présente les moyens expérimentaux utilisés au cours de cette étude. En particulier, la conception de la cuve agitée, la sonde turbidimétrique et le logiciel d'acquisition de données sont présentés. L'étude expérimentale est exposée dans le **chapitre dix**; elle est relative :

- aux conditions hydrodynamiques dans la cuve agitée (temps de mélange de la phase liquide et des suspensions de particules fines, uniformité d'une suspension de particules);
- à la fragmentation des cristaux dans un milieu (l'éthanol) dans lequel les cristaux sont insolubles (variation de la vitesse d'agitation, et de la masse et la taille des cristaux parents);
- la fragmentation en milieu aqueux saturé (influence du mode de préparation de la phase liquide saturée, de la vitesse d'agitation et de la masse des cristaux parents).

Les résultats expérimentaux sont interprétés et exploités dans le **chapitre onze**. Les expériences faites dans l'éthanol seront analysées à l'aide du logiciel granulométrique PSDCALC.PAS (de la première partie). En introduisant la notion de vitesse de production de particules fines dépendant de la surface spécifique des cristaux, nous avons construit un modèle cinétique d'évolution pour la production des germes. Un bilan de population permet d'expliquer l'influence de la vitesse d'agitation dans l'éthanol et dans la solution aqueuse saturée.

Cette partie sera conclue par un bilan global (**chapitre douze**) sur l'étude présentée dans ce mémoire.

*Rappels
Bibliographiques*

**HYDRODYNAMIQUE DANS UNE CUVE AGITÉE
CONTENANT UNE SUSPENSION**

**Ecoulement d'une phase liquide dans une cuve agitée
Particules en suspension dans une cuve agitée - le modèle MSMR
Efficacité de cible pour les collisions particule-agitateur
Prélèvement des échantillons des particules en suspension**

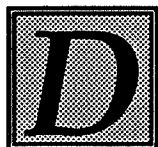
CRISTALLISATION EN SUSPENSION

**Généralités
Les bilans de population
Processus d'évolution**

FRAGMENTATION DES CRISTAUX

**Généralités
Bases physiques de la fragmentation
Etudes expérimentales sur la fragmentation des cristaux
en suspension
Modélisation de la fragmentation des cristaux en cuve agitée**

CONCLUSION



ans ce chapitre, seront présentés des rappels bibliographiques sur le thème global de la germination secondaire des cristaux dans un cristalliseur agité, et plus précisément la contribution de la fragmentation. Ce thème peut être subdivisé en trois sujets :

- la mise en suspension de particules au sein d'une phase liquide contenue dans une cuve agitée (en relation avec des aspects hydrodynamiques liés à la turbulence et à la conception d'un réacteur MSMR);
- la formation d'une phase solide par cristallisation en suspension (lois d'évolution notamment en relation avec la germination secondaire et la fragmentation);
- la fragmentation des cristaux (expériences et modèles).

8.1 HYDRODYNAMIQUE DANS UNE CUVE AGITÉE CONTENANT UNE SUSPENSION

8.1.1 Écoulement d'une phase liquide dans une cuve agitée

L'agitation dans une cuve permet la promotion des processus de transfert ou des réactions chimiques. Les principes d'agitation à un niveau macroscopique sont connus depuis de nombreuses années pour la conception des processus de mélange. Cependant, la complexité des écoulements turbulents rend difficile une description quantitative du mélange. Le nombre de Reynolds d'une cuve agitée est donné par [Perry & Green 1984] :

$$Re = \frac{N_a D_a^2 \rho_l}{\mu} \quad (8.1)$$

En écoulement turbulent, les filets de fluide n'ont plus aucune individualité, et entre les différentes couches, se produit un perpétuel échange de petites masses de fluide par l'intermédiaire des tourbillons. Les paramètres définissant le mouvement (vitesse, pression) varient alors sans aucune régularité en fonction du temps et de l'espace, mais de telle sorte que, statistiquement, certaines valeurs moyennes puissent être définies; on exprime la vitesse instantanée W par la somme d'une vitesse moyenne \bar{W} et d'une fluctuation w ($W = \bar{W} + w$). L'intensité de la turbulence est caractérisée par $\sqrt{w^2}$.

Un écoulement turbulent peut être décrit par son contenu spectral qui traduit en particulier la contribution des différents vortex ou tourbillons qui le composent [Levich 1962, Hinze 1959], si l'on considère les fréquences caractéristiques liées aux dimensions des tourbillons. Les tourbillons primaires de grande taille contiennent l'ensemble de l'énergie cinétique. Les interactions entre ces tourbillons et des courants de fluide plus lents font apparaître des tourbillons plus petits et plus énergétiques qui vont se détruire en libérant leur énergie par dissipation visqueuse. La fréquence et la taille de ces vortex peuvent être mesurées en utilisant

la technique du fil chaud ou un anémomètre laser à effet Doppler.

Pour les nombres de Reynolds élevés, les fréquences des vortex les plus petits sont supposées isotropes et sont fonction de l'énergie spécifique de dissipation $\bar{\epsilon}$. En dessous d'une taille critique l_b , leurs propriétés dépendent aussi de la viscosité. Pour la zone isotrope, un équilibre est établi quant à la distribution des tailles de vortex : la gamme globale d'équilibre. Dans le spectre de la turbulence, on distingue donc trois zones (voir la figure 8.1) :

- *sous-gamme non-isotrope* :
les vortex les plus grands, d'une taille comparable au diamètre de l'agitateur; leurs fréquences dépendent directement du type d'agitateur. Ils contiennent une composante périodique;
- *sous-gamme inertielle* :
l'énergie cinétique passe des vortex les plus grands aux plus petits sans dissipation;
- *sous-gamme visqueuse* :
une dissipation visqueuse de l'énergie a lieu; les tourbillons concernés sont les plus petits.

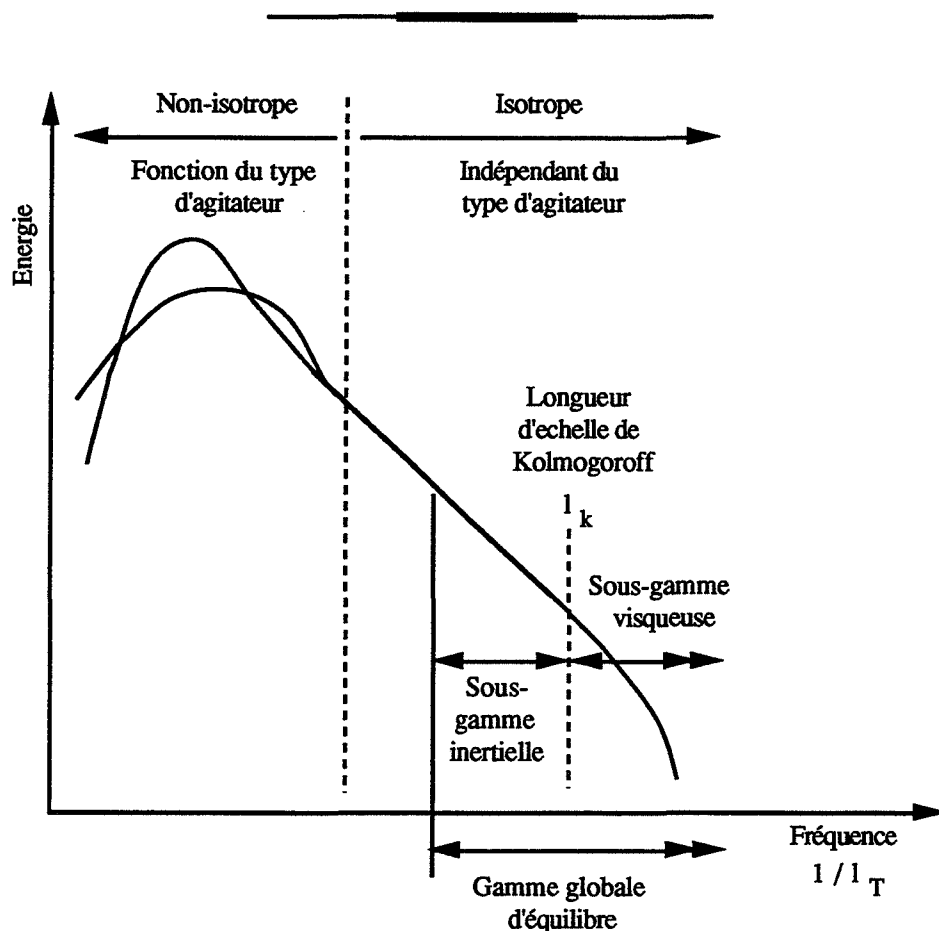


Figure 8.1 : Spectre d'énergie des vortex de diverses tailles, d'après
[Harnby & coll 1985 ch.1 p.8].

Cela forme la base de la théorie de turbulence isotrope locale de Kolmogoroff [Levich 1962]. La longueur d'échelle de Kolmogoroff, représentative du diamètre des plus petits tourbillons, peut être calculée à l'aide de :

$$l_K = \left\{ \frac{v^3}{\bar{\varepsilon}} \right\}^{1/4} \quad (8.2)$$

La dissipation spécifique d'énergie est définie par : $\bar{\varepsilon} = P / \rho_L V_c$; elle peut être exprimée par la relation classique [Ottens & de Jong 1973] :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N_a^3 D_a^5}{V_c} \quad (8.3)$$

Cette définition (8.3) est valable pour des nombres de Reynolds élevés et pour un mélange homogène dans tout le réacteur : par exemple, en utilisant un agitateur à hélice à une vitesse d'agitation élevée dans un réacteur muni de contrepales. Cela n'est pas forcément le cas pour d'autres géométries très courantes de réacteurs telle qu'une hélice-marine dans une cuve TGC (tube de guidage avec des contrepales ou "*draft tube baffle*", voir la partie 8.1.2) où une grande partie de l'énergie est dissipée près de l'agitateur [Klein 1991].

Le coefficient de pompage N_Q est souvent utilisé afin de relier le débit de circulation Q_a de l'agitateur à la vitesse d'agitation et au diamètre de l'agitateur :

$$Q_a = N_Q N_a D_a^3 \quad (8.4)$$

8.1.2 Particules en suspension dans une cuve agitée - le modèle MSMPR

La première hypothèse faite dans la modélisation des suspensions de particules est son homogénéité dans la cuve, autrement dit, la distribution granulométrique est uniforme partout dans le volume agité. Un tel modèle est utilisé pour les réacteurs de cristallisation du type MSMPR ("*Mixed Suspension Mixed Product Removal*").

Des considérations théoriques et des confirmations expérimentales semblent prouver qu'une suspension parfaitement agitée et homogène sera obtenue si la cuve est équipée (figure 8.2) :

- de *contrepales* pour éviter que la phase liquide tourne dans l'axe du réacteur solidement avec l'agitateur et afin que l'énergie transmise par l'agitateur soit réellement utilisée pour assurer un bon mélange. Elles empêchent aussi la formation d'un vortex à la surface et l'entraînement d'air dans le liquide;
- d'un *tube de guidage* ("*draft tube*") pour assurer une agitation intense de la suspension et donc supprimer des zones d'inhomogénéité dans la phase liquide - le tuyau sépare en effet le volume du réacteur en deux compartiments : une zone intérieure et une zone annulaire;
- d'un *fond profilé* (un déflecteur conique en dessous de l'agitateur et un fond arrondi)

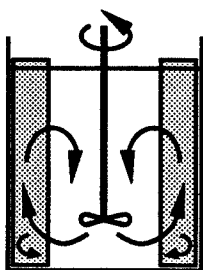
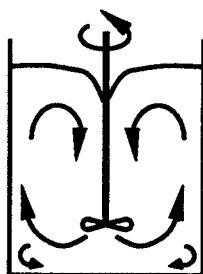
qui supprime les zones mortes et qui assure un mouvement correct de la suspension, présenté sur la figure 8.2 (a),(b),(c).

D'après [Nienow 1985 ch.16 p.312], l'usage d'un tube de guidage conduit en général à une réduction de $(N_a)_{\min}$ et $(\bar{e})_{\min}$ (c'est à dire la vitesse minimale d'agitation pour mettre en suspension toutes les particules) quand on se sert en même temps d'une hélice ou d'un agitateur à pales inclinées. [Mullin 1976] a décrit l'hydrodynamique de cette configuration et ses avantages. En pratique, même si ce montage ne peut pas garantir une suspension parfaitement agitée et homogène, il montre cependant une amélioration réelle par rapport aux montages tels que ceux représentés sur la figure 8.2 (a) et (b).

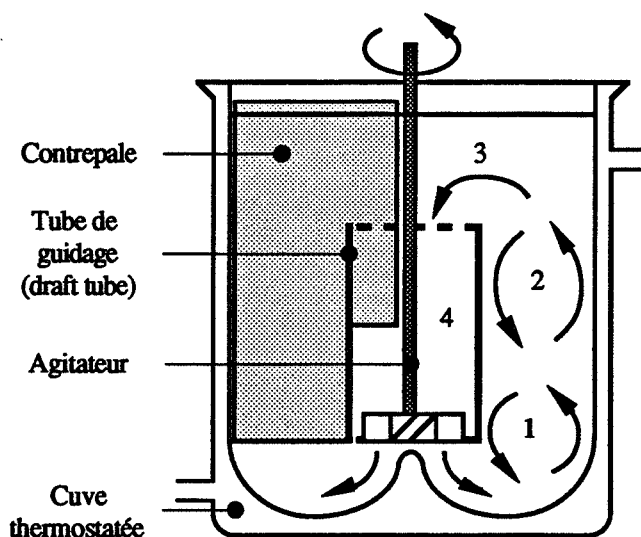
Dans le réacteur présenté sur la figure 8.2 (c), existent quatre zones situées entre la paroi du tube de guidage et le réacteur :

- *Région 1* :
les cristaux circulent efficacement près de l'agitateur;

(a) Cuve agitée simple



(b) Cuve à contrepales



(c) Cuve à tube de guidage et contrepales (TGC)

Figure 8.2 : Hydrodynamique dans le réacteur d'après [Mullin, 1975] et modifié par Crawley.

- *Région 2 :*
la circulation est moins intense et les cristaux montent et descendent d'une façon similaire à un lit fluidisé. Cette zone est déstabilisée par les courants périodiques de solution induits par l'effet de pompe de l'agitateur;
- *Région 3 :*
une zone encore plus calme avec une lente circulation des cristaux;
- *Région 4 :*
à l'intérieur du tube de guidage, la suspension s'écoule verticalement de haut en bas et est fortement accélérée.

D'après [Mullin 1976], il est quasiment impossible de quantifier ces effets, afin d'optimiser la conception du réacteur. Le diamètre à donner au tube de guidage dépend de la masse et de la taille des particules, qui déterminent la vitesse nécessaire du courant de circulation interne. Cependant, il n'existe pas de règle efficace pour le déterminer. [Nienow 1985] indique que, pour une faible fraction volumique de solide, les aires d'écoulement (section du tube de courant) à l'intérieur du tuyau, dans la zone annulaire, entre la partie basse du tuyau et le fond de la cuve, et entre la partie haute du tuyau et la surface du fluide devraient être toutes égales. [Mullin 1976] a observé que la plupart des solides se trouvent dans la zone annulaire et donc l'aire d'écoulement dans cette zone sera forcément réduite lorsque la fraction volumique et la taille moyenne des particules seront élevées. Il propose donc que :

$$A_{ANN} / A_{TE} > 1 \quad (8.5)$$

où A_{ANN} est la section transversale de la zone annulaire de la cuve et A_{TE} la section transversale à l'intérieur du tube de guidage.

Peu de renseignements existent sur le dimensionnement de la hauteur du tuyau. Le but est d'avoir une hauteur de lit fluidisé dans la zone annulaire plus haute que le tuyau afin d'obtenir une bonne circulation des solides, mais en général la hauteur est trouvée expérimentalement.

8.1.3 Collisions particule-agitateur (efficacité de cible)

La notion d'efficacité de cible pour les collisions particule-agitateur est directement liée à la probabilité d'impact entre une particule d'une taille donnée et l'agitateur. Elle est nécessaire pour la modélisation de la fragmentation des particules consécutive à des collisions particule-agitateur dans une cuve agitée (voir la partie 8.3.4.1). Pour un système donné, la vitesse et la probabilité de contact entre un cristal et l'agitateur dépendent de la taille et de la forme de la particule ainsi que de l'écoulement autour de la pale de l'agitateur. Dans cette partie, quelques observations expérimentales sont présentées, puis deux modèles différents permettant de déterminer l'efficacité de cible sont exposés. Ces deux méthodes théoriques soulignent le problème du choix d'une échelle de longueur caractéristique sur laquelle sont basés les calculs.

8.1.3.1 Observations expérimentales des collisions particule-agitateur

[Grootscholten & coll 1981] ont installé un transducteur de force (à base de composants piézo-céramiques) dans une des pales d'un agitateur à six pales. En enregistrant chaque impact dans une cuve agitée de 1l, ils ont déterminé la fréquence de collision par particule et par pale pour des billes de verre dans l'eau. La fréquence de collision est démontrée être une fonction croissante de la taille de particule (figure 8.3) sauf pour les grandes valeurs à cause de la non-uniformité de la suspension. Pour une taille constante, la fréquence augmente linéairement avec la vitesse d'agitation. Les auteurs ont trouvé aussi que la fréquence est une fonction décroissante de la viscosité et une fonction croissante de la masse volumique du liquide.

En utilisant les billes de verre dans l'eau, [Ploß & Mersmann 1989] ont observé l'enlèvement progressif d'une couche fragile de vernis mis sur un agitateur dans une cuve agitée. Ils ont trouvé que :

- la plupart des collisions ont lieu sur le bord d'attaque de chaque pale, mais il existe aussi un enlèvement progressif de vernis moins important sur le plat de la pale;
- il existe une fonction croissante entre l'efficacité de la cible et la taille des particules. De plus, en dessous de $200\mu\text{m}$, les billes semblent incapables d'enlever le vernis.

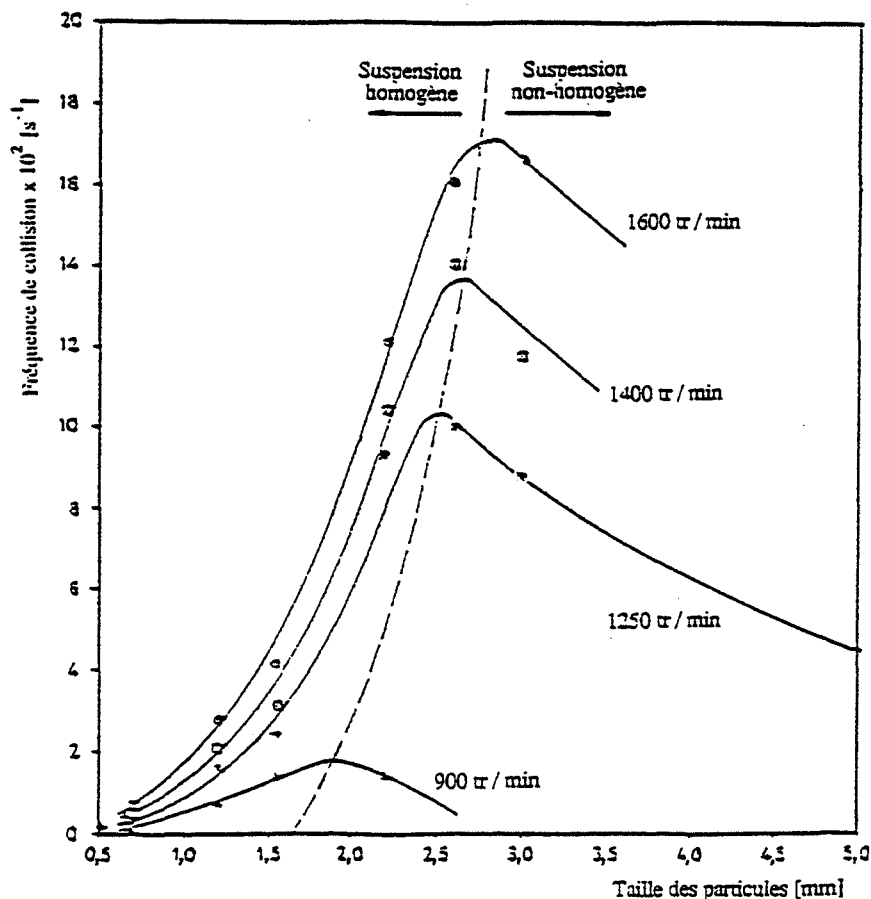


Figure 8.3 : Mesure de la fréquence de collisions des billes de verre dans l'eau sur le dos d'une pale d'agitateur, d'après [Grootscholten & coll 1981].

8.1.3.2 Modèles théoriques de l'efficacité de cible

Deux façons de déterminer l'efficacité de cible sont maintenant présentées. La première méthode (appelée "géométrique") [Pohlisch & Mersmann 1988], suppose que la plupart des collisions se font sur le bord d'attaque de la pale de l'agitateur. La deuxième méthode (appelée "interception inertielle"), qui nous semblent plus sûre, fait plutôt appel au plat de la pale.

(a) Modèle "géométrique" (longueur caractéristique : épaisseur de la pale)

Selon [Mersmann & coll 1988], l'efficacité de cible η_T est le produit de deux facteurs :

- la proportion des particules entraînées par l'agitation qui vont effectivement percuter l'agitateur η_i ;
- un facteur correctif tenant compte de la diminution relative de la vitesse de collision des particules près des pales de l'agitateur, par rapport à la vitesse moyenne des particules dans l'écoulement de la suspension η_e .

On peut donc écrire :

$$\eta_T = \eta_i \cdot \eta_e \quad (8.6)$$

[Pohlisch & Mersmann 1988] proposent que η_i puisse être déterminée en considérant un écoulement simplifié autour des pales de l'agitateur (voir la figure 8.4 (a)). En entrant dans la zone balayée par l'agitateur, la particule peut :

- passer entre les pales de l'agitateur;
- subir une collision avec le bord de la pale (sur l'épaisseur de la pale);
- entrer en contact avec la surface plate de la pale (sur la largeur de la pale).

Ils considèrent que la partie la plus importante des collisions se produit sur le bord le plus avancé de la pale (confirmé par les résultats de [Ploß & Mersmann 1988], voir la partie 8.1.3.1). On peut donc écrire :

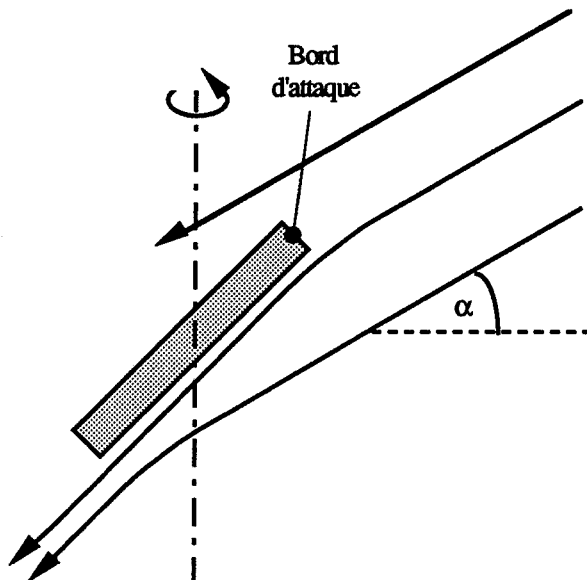
$$\eta_i = \frac{\text{aire projetée du bord des pales}}{\text{aire totale balayée par l'agitateur}} \quad (8.7a)$$

$$\text{alors, } \eta_i = \frac{aL_e r_a}{\pi r_a^2} = \frac{aL_e}{\pi r_a} \quad (8.7b)$$

En se servant des résultats expérimentaux relatifs aux collisions de billes en verre sur les pales d'un agitateur dans l'eau, [Pohlisch & Mersmann 1988] ont trouvé que la contribution hydrodynamique η_e peut être traduite par :

$$\eta_e = 3 \frac{D_p}{D_c} \quad \dots \text{pour } 0,05 < \frac{D_p}{D_c} < 0,33 \quad (8.8)$$

(a) Lignes de courant simplifiées autour de la pale



(b) Géométrie de la pale

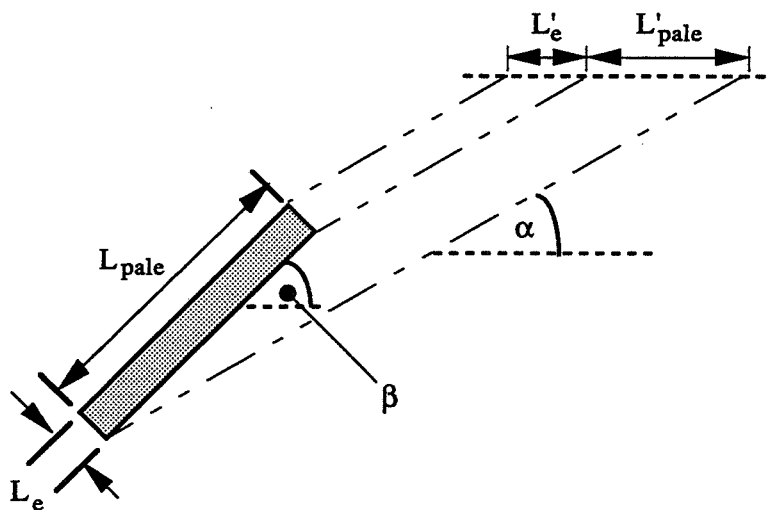


Figure 8.4 : *Ecoulement simplifié autour d'une pale d'agitateur, d'après [Pohlisch & Mersmann 1988].*

où D_c est le diamètre caractéristique. On distingue deux cas :

- pour les collisions sur les bords (sur l'épaisseur), $D_c = L_e$;
- pour les collisions sur le plat de la pale (sur la largeur), $D_c = L_{pale} / 6$ (valable pour une hélice ou un agitateur à pale inclinée à 45°).

On peut maintenant calculer l'efficacité totale de cible :

$$\eta_T = \frac{108}{\pi} \cdot \frac{aD_p^2}{D_a L_{pale}} \cdot \frac{L'_e}{L_e} \quad (8.9)$$

Pour une suspension dans un tube de guidage, on fait l'hypothèse que l'angle α est constant et égale à 90° ; on calcule donc la longueur projetée de l'épaisseur de la pale L'_e pour un angle fixe d'inclinaison de la pale β :

$$\sin \beta = \frac{L'_e}{L_e} \quad (8.10)$$

$$\text{donc, } \eta_T = 34,4 \frac{aD_p^2}{D_a L_{pale}} \sin \beta \quad (8.11)$$

Cette relation prévoit que les collisions avec l'agitateur diminuent fortement avec la taille de la particule. Il existe deux cas limites :

- quand l'agitateur est grand et les particules sont petites, l'efficacité de cible tend vers zéro;
- quand l'agitateur est petit et les particules sont grandes, l'efficacité de cible tend vers un maximum.

(b) Modèle de l'interception inertielle (longueur caractéristique : plat de la pale)

L'agitateur peut être considéré comme une cible cylindrique (voir la figure 8.5) avec un diamètre caractéristique donné par la longueur projetée de la pale L_{pale} normale à l'écoulement (à l'angle α ; voir la figure 8.6). [Perry & Green 1984 ch.20 pp.81-83] décrivent l'impact des particules sur la cible par l'interception inertielle : à l'approche de la cible, une particule amenée par l'écoulement du fluide peut percuter l'obstacle à cause de son inertie. Sur la figure 8.5, les lignes continues sont des lignes de courants autour du corps et les lignes en traits pointillés sont les chemins des particules qui ont initialement suivi les lignes de courants. La distance y est la distance entre les lignes de courants limites A et B. L'efficacité de cible est définie dans ce cas comme la fraction des particules initialement présentes dans l'aire projetée du corps qui vont effectivement percuter le corps :

$$\eta_T = \frac{y}{L_{pale}} \quad (8.12)$$

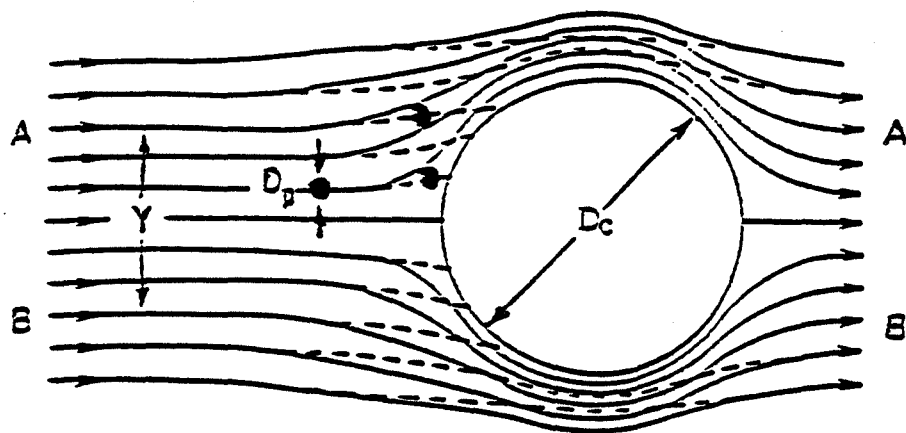
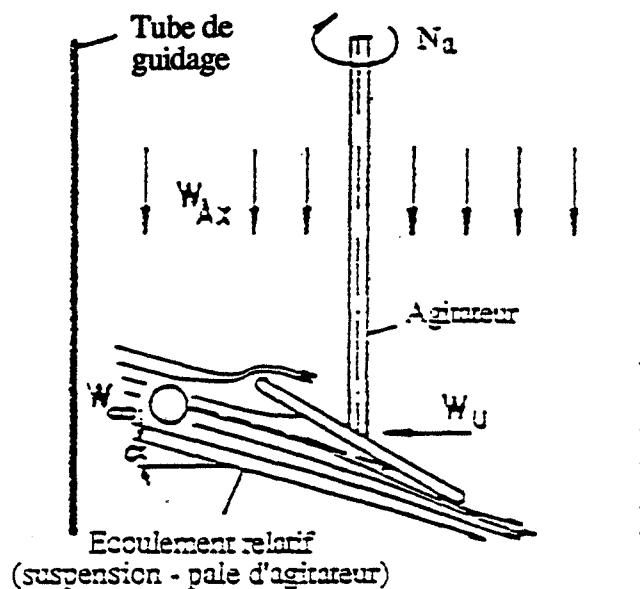


Figure 8.5 : Collision des particules sur une cible cylindrique, d'après [Perry & Green 1984 ch.20 pp.81-83]. Pour la figure 8.6, $D_c = L'_{pale}$

a Lignes de courant dans le tuyau d'écoulement



b Schéma détaillé de l'écoulement autour de la pale

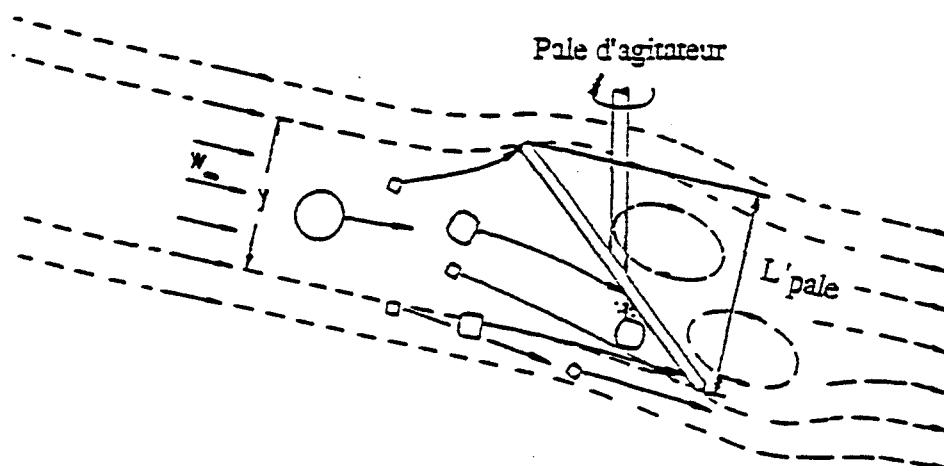


Figure 8.6 : Mouvement des particules près d'une pale d'agitateur, d'après [Ploß & Mersmann 1988].

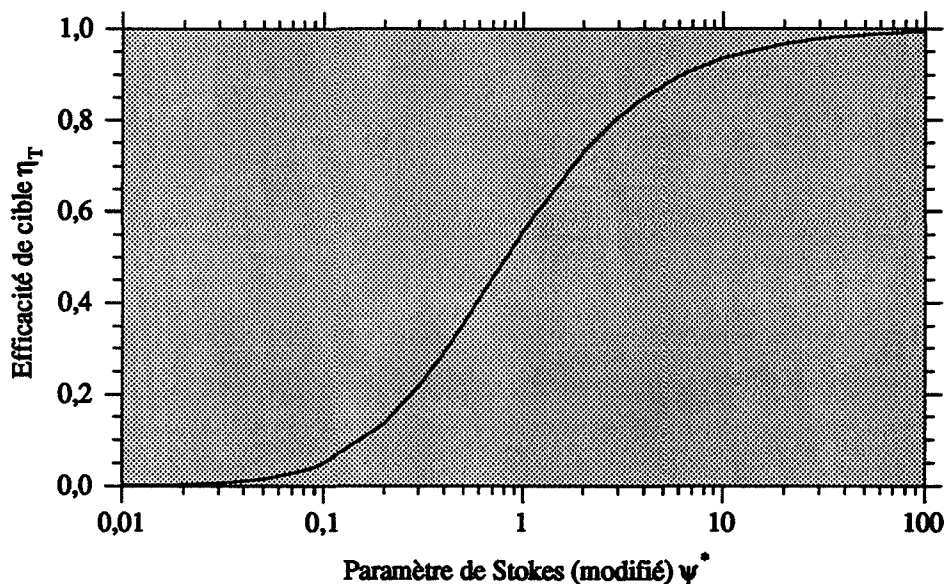


Figure 8.7 : Efficacité de la cible en fonction du paramètre modifié de Stokes en utilisant la définition de l'interception inertielle, d'après [Perry & Green 1984 ch.20 pp.81-83].

L'efficacité de la cible est une fonction du paramètre modifié de Stokes Ψ^* (défini par [Ploß & Mersmann 1989] en utilisant la figure 8.5) :

$$\Psi^* = \frac{(\rho_s - \rho_l) D_p^2 w_\infty}{18 \mu L_{\text{pale}}} \quad (8.13)$$

En utilisant une régression linéaire sur des données présentées par [Perry & Green 1984 ch.20 fig.105, Ploß & Mersmann 1989] trouvent la relation suivante (voir la figure 8.7) :

$$\eta_T = \left\{ \frac{\Psi^*}{0,32 + \Psi^*} \right\}^{2,1} \quad (8.14)$$

Selon la figure 8.6, la vitesse d'écoulement $w_\infty(r_a)$ peut être calculée par l'addition vectorielle de la vitesse aux extrémités des pales de l'agitateur et la vitesse axiale d'écoulement dans le tube de guidage :

$$w_\infty(r_a) = w_u(r_a) + w_{AX} \quad (8.15)$$

La vitesse axiale moyenne est donnée par :

$$w_{AX} = \frac{N_Q N_a D_a^2}{\frac{\pi}{4} D_{TE}^2} \quad (8.16)$$

En faisant l'hypothèse que le rapport des vitesses $w_{AX} / w_u(r_a)$ et l'angle α sont constants, on

obtient :

$$\tan(\alpha) = \frac{6N_Q}{\pi^2} \quad (8.17)$$

et,
$$w_{\infty}(r_a) = \frac{w_u(r_a)}{\cos(\alpha)} \quad (8.18)$$

En comparant avec les observations expérimentales, [Ploß & Mersmann 1989] ont déterminé la relation approximative pour calculer la vitesse locale :

$$\eta_T = \frac{w}{w_{\infty}} \quad (8.19)$$

Il est donc possible de déterminer la vitesse locale en utilisant une estimation de Ψ' et la relation (8.14).

8.1.4 Prélèvement des échantillons de particules en suspension

Pour obtenir un bon échantillon d'une suspension de particules dans une cuve agitée, la direction et la vitesse du prélèvement doivent être identiques à celles de la circulation interne (c'est à dire dans les conditions isocinétiques) [Randolf & Larson 1988]. Un prélèvement non-isocinétique conduit à un échantillonnage non-représentatif de la distribution granulométrique; dans le cas d'un cristalliseur continu, une classification des particules peut avoir lieu dans le réacteur même si la cuve est bien agitée. Dans une cuve TGC, le prélèvement isocinétique est facilité par la recirculation interne simplifiée.

En pratique, [MacTaggart & coll 1993] ont trouvé qu'il est impossible d'obtenir une mesure représentative de la concentration locale des solides par prélèvement. Pour minimiser la dépendance de la concentration des solides prélevés vis à vis des conditions opératoires (c'est à dire la vitesse d'échantillonnage, géométrie du tuyau de prélèvement, taille de particules et concentration), ils proposent que les particules dans la cuve soient les plus fines possible et qu'une vitesse de prélèvement la plus grande possible soit utilisée. Ils concluent leur étude en disant que l'obtention d'une mesure fiable de la distribution granulométrique doit être effectuée en utilisant une technique qui éviterait le prélèvement des particules.

8.2 CRISTALLISATION EN SUSPENSION

8.2.1 Généralités

La cristallisation peut théoriquement se produire quand un soluté dépasse sa limite de solubilité, c'est à dire quand la solution devient sursaturée. La sursaturation peut être obtenue de plusieurs façons :

- par le refroidissement de la solution en dessous de sa température de saturation (pour la plupart des systèmes, la solubilité est une fonction croissante de la température);
- par l'évaporation du solvant à partir de la solution (la cristallisation par le vide peut être considérée comme un procédé par refroidissement et évaporation);
- par l'ajout d'un troisième composant soluble qui modifie la solubilité du soluté;
- par la précipitation : deux espèces réagissent pour donner un produit dont la solubilité est très faible.

En général, la courbe de solubilité et l'état de la solution mère détermineront le choix de la méthode de cristallisation.

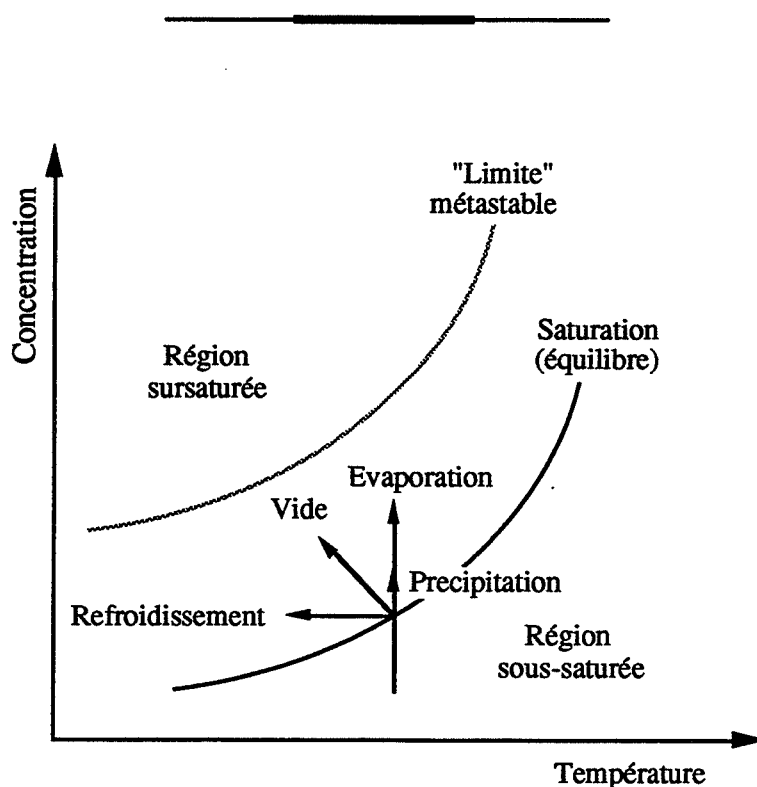


Figure 8.8 : Représentation schématique des domaines de sur - et sous - saturation [Jones 1991].

Une solution est dite "métastable" lorsqu'elle possède une sursaturation très basse : la germination primaire ne s'y produit pas. Les cristaux peuvent néanmoins continuer à croître. Les "vraies" limites de la zone métastable sont difficiles à définir car elles dépendent essentiellement des conditions d'opération du réacteur (par exemple, la vitesse d'agitation).

Lors de la cristallisation dans une suspension, deux processus se produisent en même temps :

- la formation de nouvelles particules;
- la croissance des particules existantes.

Les phénomènes les plus courants rencontrés dans un cristalliseur sont décrits dans les sections suivantes, en mettant particulièrement l'accent sur la germination secondaire consécutive aux chocs subis par les cristaux.

8.2.2 Les bilans de population

La prédiction de la distribution granulométrique, nécessite la connaissance des cinétiques de cristallisation et le temps de séjour des particules dans le réacteur. Ces quantités sont contenues dans un modèle mathématique appelé le bilan de population [Randolf & Larson 1988]. L'équation de continuité relative au nombre de particules dans l'espace des phases pour les grains solides est donnée par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (vn) - f_B + f_D = 0 \quad (8.20)$$

Si la suspension peut être considérée comme parfaitement agitée, un bilan macroscopique de population s'exprime pour k entrées et sorties par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}_i n) + \frac{d(\log V)}{dt} = f_B - f_D - \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} \quad (8.21)$$

Cette équation est la forme la plus souvent utilisée du bilan de population. Dans le but de simplifier le bilan décrivant la variation au cours du temps de la distribution granulométrique dans un réacteur, les hypothèses suivantes peuvent être employées :

- opération en continu du réacteur;
- température constante;
- volume constant;
- suspension parfaitement mélangée;
- évacuation de la suspension (cristaux et solution);
- absence de solides dans le circuit d'alimentation;
- absence de fragmentation et d'agglomération;

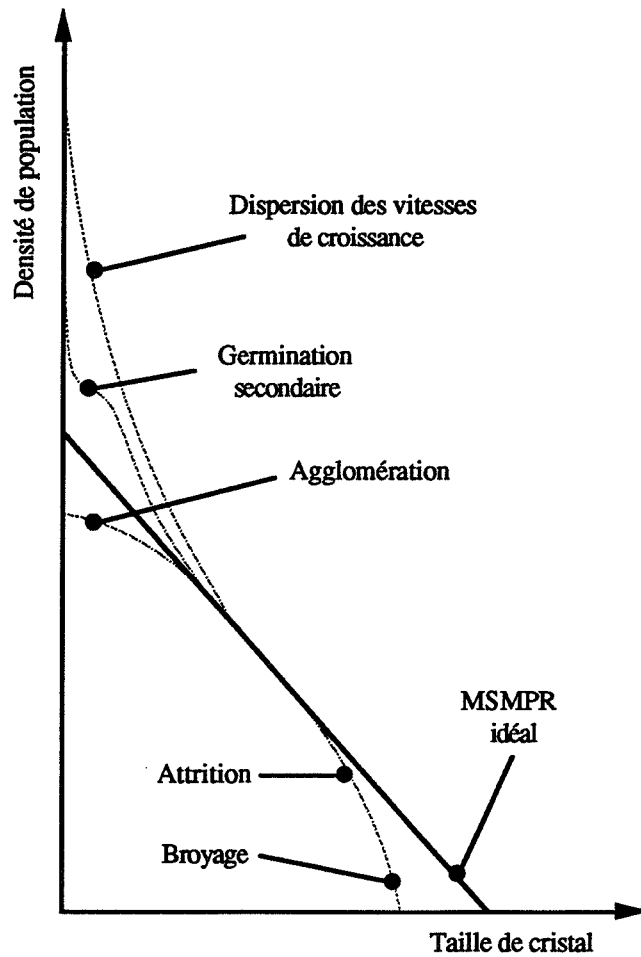


Figure 8.9 : *Ecart au modèle MSMPR*
[Randolf & Larson 1988].

- taille initiale des germes nulle;
- loi de McCabe :
la vitesse de croissance linéaire est suppose indépendante de la taille du cristal - une observation empirique qui, dans de nombreux cas, est réaliste :

$$G = \frac{dD_p}{dt} \quad (8.22)$$

En utilisant ces hypothèses, on obtient $f_B = 0$ et $f_D = 0$, d'où :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial D_p} + \frac{n}{\Theta} = 0 \quad (8.23)$$

avec :

$$\Theta = V/Q_o = \text{temps de séjour dans le réacteur en régime continu}$$

Si l'état stationnaire est atteint, l'équation (8.23) devient :

$$n = n^o \exp\left(-\frac{D_p}{G\Theta}\right) \quad (8.24)$$

n^o , concentration particulaire en germes pour $D_p = 0$, peut être définie par :

$$B^o = n^o G \quad (8.25)$$

B^o est la vitesse de la germination, c'est à dire le nombre de germes formés par unité de temps et de volume.

De cette façon, pour un réacteur en continu, la distribution granulométrique s'exprime comme une fonction du temps de séjour et des vitesses des deux processus cinétiques : la croissance et la germination. Si toutes les hypothèses peuvent être considérées comme réalistes, la courbe de $\log(n)$ en fonction de la taille caractéristique des particules devrait donner une droite, ainsi les vitesses de germination et de croissance peuvent être retrouvées. Ce modèle est la base de la théorie actuelle sur les cristallisoirs en continu. Il est appelé : "*Mixed Suspension Mixed Product Removal*" (MSMPR; voir la partie 8.1.2). Bien qu'il contienne de nombreuses hypothèses simplificatrices, la comparaison entre courbes réelle et théorique peut donner des indications sur les phénomènes qui n'ont pas été pris en compte (voir figure 8.9).

La modélisation de la distribution granulométrique obtenue en réacteur fermé est beaucoup plus complexe qu'en réacteur ouvert. Le bilan de population en réacteur fermé peut aussi être écrit à partir de l'équation (8.2.1) :

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + \frac{\partial(nGV)}{\partial D_p} = 0 \quad (8.26)$$

Cette équation aux dérivées partielles est souvent résolue numériquement. Les conditions initiales sont très importantes; notamment la formation initiale "explosive" de germes ou

l'introduction éventuelle d'amorces conditionnent la distribution granulométrique finale.

8.2.3 Processus d'évolution

8.2.3.1 Croissance cristalline

La croissance cristalline peut être décrite à plusieurs niveaux :

- A l'échelle *moléculaire* (de l'ordre de 1nm), des unités de croissance s'attachent à la surface et éventuellement peuvent soit s'intégrer dans le réseau soit retourner dans la solution. Cela forme une couche adsorbée sur la surface du cristal qui contient un réseau partiellement ordonné (voir la figure 8.10), qui serait également responsable du mécanisme dit catalytique de la germination secondaire (voir la partie 8.2.3.2(b)). Cette couche peut avoir une épaisseur d'environ 100Å [Johnson & coll 1972, Randolph & Larson 1988 p.118] et correspond à l'étape d'intégration superficielle (voir plus loin dans cette partie).
- A l'échelle *microscopique* (de l'ordre de 1µm), des couches de surface ou des "groupes de marches" sont apparents. Ils peuvent être constitués de plusieurs centaines de couches moléculaires superposées. Les couches sont formées de groupes de marches. Ces formations sont la cause de divers défauts, par exemple : le piégeage de solvant dans la structure cristalline.

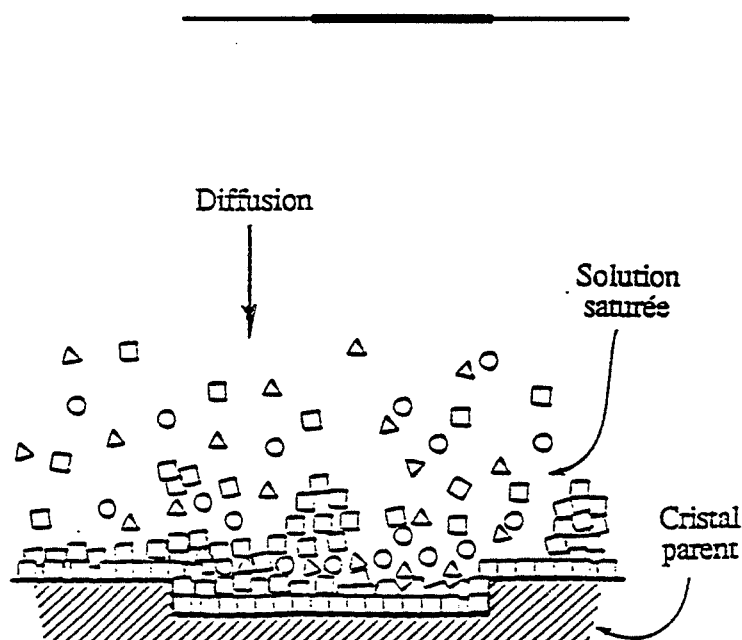


Figure 8.10 : Schéma de la couche adsorbée à la surface d'un cristal croissant, d'après [Randolph & Larson 1988 p.119].

($\square A_m B_n \cdot p H_2 O$ \circ ions A^{+n} \triangle ions B^{m-})

- A l'échelle *macroscopique* ($>1\text{mm}$), les effets de limitation de transferts deviennent importants - les gradients en sursaturation peuvent influencer les profils de surface et peuvent être la cause d'instabilités dans le processus de croissance, par exemple : les dendrites [Garside 1991].

La croissance cristalline fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en trois processus principaux [Burton & coll 1951, Chernov 1961] :

- le transfert de matière de la solution vers l'interface cristal / solution;
- l'intégration du soluté dans le réseau;
- le transfert de la chaleur de cristallisation de l'interface vers la solution et le cristal.

Le transfert de chaleur est normalement beaucoup plus rapide que le transfert de matière et l'étape d'intégration, mais il peut être l'étape limitante dans le cas de la solidification. Le taux de croissance est donc déterminé soit par le transfert de matière (contrôle diffusionnel) soit par l'étape d'intégration superficielle.

La croissance cristalline peut se produire par des mécanismes divers pour lesquels des modèles théoriques ont été proposés. La vitesse linéaire globale de croissance cristalline G est une fonction du degré de sursaturation de la forme :

$$\frac{dD_p}{dt} = G = k_g S_a^j \quad (8.27a)$$

avec :

$$S_a = S_r + 1 \quad = \text{sursaturation absolue} \quad (8.27b)$$

$$S_r = \frac{\Delta C}{C_{eq}} \quad = \text{sursaturation relative} \quad (8.27c)$$

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad = \text{sursaturation} \quad (8.27d)$$

Pour la croissance avec contrôle diffusionnel $j = 1$, pour des défauts de type dislocation vis $j = 1 - 2$ [Burton & coll 1951], et pour la croissance polynucléaire $j > 2$. Les formes des cristaux peuvent varier lorsque les faces des cristaux croissent avec des vitesses différentes. La morphologie globale ("*habir*") est donc déterminée par la face qui a la vitesse de croissance la plus lente et elle est très sensible à l'action des impuretés [Jones 1991, Boistelle 1982, Triboulet & coll 1992a].

8.2.3.2 Germination

La germination des cristaux se produit par deux mécanismes principaux : primaire (homogène et hétérogène) et secondaire.

(a) Germination primaire

La germination primaire se produit dans une zone homogène de la solution lorsque des agrégats submicroniques de soluté franchissent une taille critique pour former des germes qui peuvent

éventuellement survivre et croître comme des vrais cristaux. La germination homogène peut avoir lieu dans une solution parfaitement limpide; en général, des niveaux relativement hauts de sursaturation sont exigés pour amorcer la germination homogène. La germination primaire peut aussi se produire en présence de parois rugueuses, de particules de poussière, de bulles d'air, ou d'autres supports présents dans un cristalliseur - il s'agit alors de germination hétérogène. La germination hétérogène est beaucoup plus probable dans les cristalliseurs industriels que la germination homogène.

La vitesse de germination, B° , c'est à dire le nombre de germes produits par unité volume et par unité de temps, s'exprime par une équation de type Arrhenius pour la germination homogène [Randolf & Larson 1988] basée sur le modèle original de Volmer pour la condensation des gaz :

$$B^\circ = k_n \cdot \exp \left\{ - \frac{16\pi E_s^3 V_M^2}{3k_B^3 T^3 [\ln(C/C_{eq})]^2} \right\} \quad (8.28)$$

Aux basses sursaturations, [Nielsen 1964] a proposé une fonction de puissance basée sur cette équation :

$$B^\circ = k_N (C - C_{eq})^i \quad (8.29)$$

(b) Germination secondaire

Lorsque des cristaux parents sont introduits dans un cristalliseur, la germination secondaire peut avoir lieu par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes [Garside & Davey 1980, Chianese & coll 1993, Triboulet & Cournil 1992b] :

- "initial breeding" (génération initiale) :
des petits fragments de cristaux décollés de la surface par la solution peuvent donner

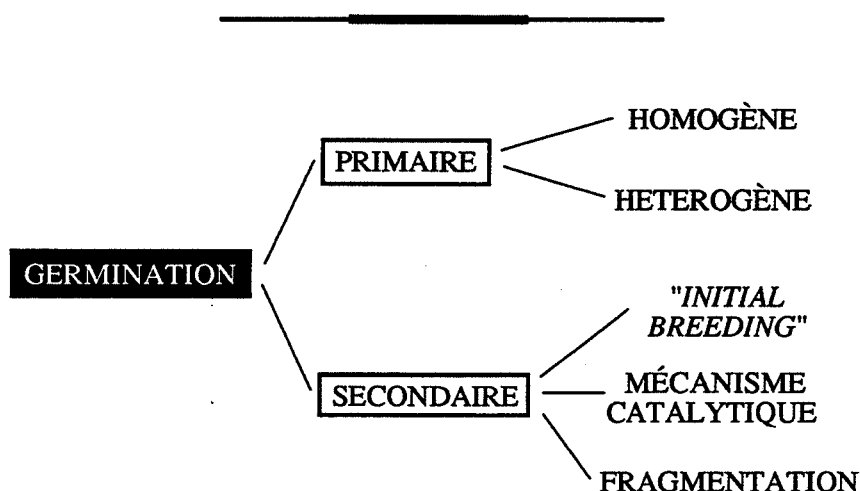


Figure 8.11 : Classification des divers mécanismes fondamentaux de germination

de nouveaux germes. Cela ne se produit que lorsque des cristaux secs sont introduits dans la solution, c'est à dire pendant l'ensemencement des cristallisoirs;

- *mécanisme "catalytique"* :
lavage des agrégats de soluté de la couche d'adsorption à la surface du cristal et libération des germes correspondants dans la solution saturée;
- *fragmentation* :
formation de particules fines par la réduction en taille des cristaux via différents mécanismes de fragmentation : l'abrasion, l'attrition et la rupture (voir la partie 8.3).

D'autres méthodes de classification existent pour les mécanismes de germination secondaire : germination par contact, cisaillement, ou croissance d'aiguilles [Garside & Davey 1980]. Néanmoins, ces méthodes classent la germination à partir d'une description plutôt que par leurs mécanismes fondamentaux, par exemple : la germination par contact relève à la fois des mécanismes catalytique et de la fragmentation. Dans cette étude, on n'utilisera que des termes donnés par la figure 8.11.

Le mécanisme catalytique n'intervient que lorsque les cristaux sont dans une solution saturée ou sursaturée. La production de germes secondaires nécessite beaucoup moins d'énergie qu'en demande la fragmentation. La vitesse de germination secondaire augmente avec le degré de sursaturation car la couche adsorbée devient plus grande et le rayon moyen critique plus petit; les germes produits ont plus de chance de survivre [Randolf & Larson 1988].

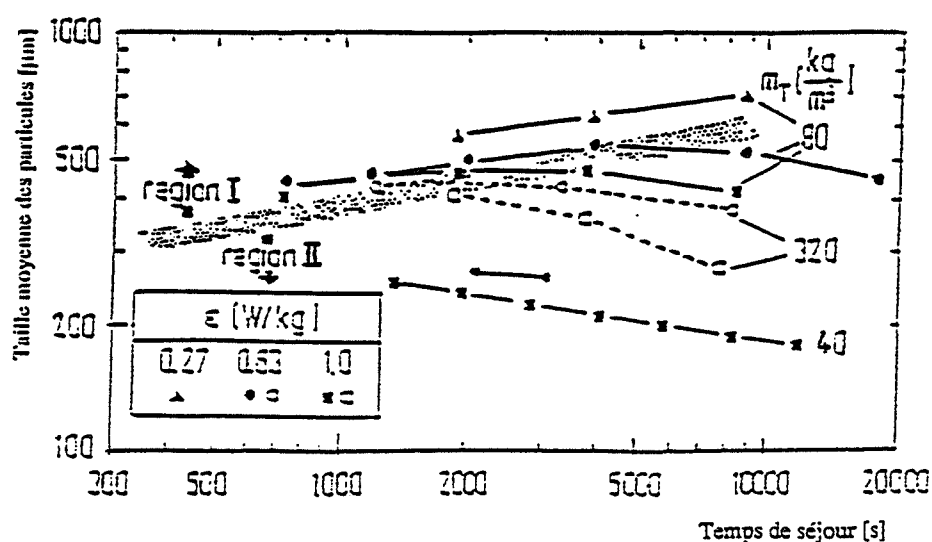


Figure 8.12 : Influence du temps de séjour et de la dissipation spécifique d'énergie sur la taille moyenne des particules [Pohlisch & Mersmann 1988]

Il est difficile d'établir le mécanisme précis qui intervient dans une situation particulière. Une loi semi-empirique est souvent utilisée pour décrire l'influence de la fraction volumique des cristaux, la vitesse de croissance cristalline, et la vitesse d'agitation (qui est dans la plupart des cas caractéristique de la dissipation spécifique d'énergie) sur la vitesse de germination secondaire [Pohlisch & Mersmann 1988] :

$$B_o = k_n \cdot \varphi_0^{b1} \cdot \bar{\epsilon}^{b2} \cdot D_{p0}^{b3} \cdot G^{b4} \quad (8.30)$$

Il existe également des corrélations où la fraction volumique φ_0 est remplacée par la masse ou le nombre de cristaux, ces trois grandeurs étant la plupart du temps proportionnelles. La vitesse de germination secondaire est donc liée au degré de sursaturation par la vitesse de croissance et à la vitesse d'agitation par la dissipation moyenne d'énergie. Puisque les niveaux de sursaturation dans les cristallisoirs industriels sont relativement bas, la germination secondaire est prédominante. Dans de tels cristallisoirs, la fragmentation (voir la partie 8.3) semble être le mécanisme le plus important [Klein 1991]. La figure 8.12 représente la variation du diamètre moyen d'une population de cristaux en fonction du temps de séjour et de la dissipation spécifique d'énergie pour deux types de cristallisoir (hélice et cuve TGC; convection forcée) [Pohlisch & Mersmann 1988]. Deux régions existent :

- *Région I - temps de séjour courts; dissipation spécifique d'énergie faible :*
Le diamètre moyen augmente avec le temps de séjour. Seules les cinétiques du mécanisme catalytique (pour la germination secondaire) et de croissance cristalline peuvent déterminer la distribution granulométrique.
- *Région II - temps de séjour longs; dissipation spécifique d'énergie élevée :*
Le diamètre moyen diminue avec le temps de séjour. La fragmentation des cristaux devient importante et doit être prise en compte (voir la partie 8.3).

8.2.3.3 Dispersion des vitesses de croissance

Plusieurs groupes de recherche [Rousseau & coll 1978, Tavaré & Garside 1981, Offerman & Ulrich 1984, Mydlarz & Jones 1990, Berglund & deJong 1990, Wang & Mersmann 1992] ont observé la dispersion des vitesses de croissance des germes : les cristaux de petite taille croissent à une vitesse qui diffère de celle des cristaux plus grands. Il est estimé que peut-être seulement 10-15% des germes d'un matériau bien soluble (par exemple le nitrate de sodium) sont responsables de 95% du produit cristallin final [Randolf & Larson 1988]. Beaucoup plus de germes qu'il n'est prévu par le bilan de population sont donc présents dans le cristallisoir : la distribution granulométrique du MSMPR en continu n'est donc pas linéaire (voir la figure 8.9). Deux hypothèses différentes peuvent être utilisées pour modéliser la dispersion des vitesses de croissance :

- *Vitesse de croissance constante (VCC) :*
la croissance d'un cristal individuel est toujours constante (due à des propriétés

intrinsèques de chaque particule : par exemple, l'état de la surface);

- *Vitesse de croissance aléatoire (VCA) :*

la croissance d'un cristal individuel peut changer pendant une certaine période de temps parce que les conditions ne sont pas toujours uniforme dans un cristalliseur.

[Offerman & Ulrich 1984] montrent que des germes secondaires créés par attrition grandissent plus lentement (ou même pas du tout) en comparaison aux vitesses de croissance de cristaux macroscopiques. [Wang & Mersmann 1992] ont examiné la vitesse de croissance de plusieurs centaines de fragments de nitrate de potassium et ont pu démontrer qu'ils suivent une loi de VCC.

A partir des distributions granulométriques de sucrose dans l'eau obtenues dans un cristalliseur MSMR en continu, [Berglund & deJong 1990] ont montré l'existence de deux corrélations empiriques de type 8.30 pour les vitesses de germination : une pour les germes qui croissent rapidement et une autre pour ceux qui possèdent une vitesse de croissance très lente. Plusieurs auteurs (par exemple [Mersmann & coll 1992]) tiennent compte de ce nombre réduit de germes efficaces en introduisant une efficacité de germination dans la corrélation de la vitesse de germination.

Trois phénomènes peuvent peut-être expliquer le phénomène de dispersion des vitesses de croissance [Heffels & deJong 1990] :

- état de surface (l'absence de dislocations empêche une croissance par le mécanisme spirale);
- présence d'impuretés;
- contrainte interne élevée dans les germes due à la fragmentation (de tels cristaux peuvent même se redissoudre dans la solution).

[Heffels & deJong 1990] ont remarqué qu'il est possible de réactiver des germes à faible taux de croissance en augmentant le niveau de sursaturation. Ils proposent donc l'existence d'un stockage de germes qui peuvent atténuer des oscillations dans le comportement dynamique d'un cristalliseur en continu. Pour cette raison, l'estimation du nombre de germes "dormants" est d'un grand intérêt.

8.2.3.4 Agglomération

Dans un cristalliseur agité, le phénomène d'agglomération est couramment rencontré; il a pour conséquence la disparition de particules fines libres en suspension. Pour que des particules en suspension s'agglomèrent, il faut qu'au moins deux conditions soient réunies :

- l'existence de contacts étroits entre les particules : chocs;
- l'existence de forces de cohésion susceptibles de garder les particules en contact.

(a) Les contacts

Le processus d'agglomération dépend avant tout de la fréquence des collisions [Smoluchowski 1917]. En supposant que tout choc entre particules conduit à la formation d'un agglomérat on peut exprimer la cinétique d'agglomération dans trois types de système :

- système dans lequel le fluide est au repos, les chocs étant, dans ce cas, dus au mouvement brownien des particules;
- système dans lequel le fluide est en écoulement laminaire, les particules subissant alors un processus de déplacement du type "écoulement sous cisaillement";
- système dans lequel le fluide est en écoulement turbulent; les différents tourbillons conditionnent alors le mouvement des particules et leurs collisions.

Cependant, dans une suspension bien agitée, comme cela se passe dans un cristalliseur, un mécanisme opposé à l'agglomération se présente. Les forces de cisaillement dépendant de la dynamique du fluide peuvent provoquer la rupture des agglomérats. Comme la vitesse d'agglomération, les fréquences de collision et l'efficacité de rupture des agglomérats dépendent de la vitesse d'agitation ou plutôt de la dissipation spécifique de l'énergie, un "équilibre" est atteint pour une taille limite des agglomérats.

(b) Les forces de cohésion

[Kalleman & Willstätter 1932] ont identifié les forces d'attraction comme l'interaction de type électrostatique, les forces de London-Van der Waals qui doivent leur existence aux propriétés des particules. Les autres types d'interactions peuvent apparaître au voisinage de l'interface solide-liquide :

- interactions répulsives par gêne stérique lorsque des molécules volumineuses sont partiellement adsorbées à la surface des particules;
- interactions attractives par pontages entre macromolécules adsorbées à la surface des particules (ce type d'interaction est utilisé dans les procédés industriels de floculation);
- interactions électrostatiques répulsives par interpénétration des doubles couches électriques localisées au voisinage des particules.

Parmi les trois interactions décrites, celle due à l'existence de la double couche est prépondérante dans les milieux aqueux. Il existe une action antagoniste entre les forces attractives de London-Van der Waals et les forces répulsives de la double couche. La théorie de Derjagin-Landau-Verwey-Overbeck (DLVO) [Overbeck 1984] est basée sur l'hypothèse que la stabilité d'une suspension colloïdale est conditionnée par la combinaison de ces deux types d'interactions antagonistes et indépendantes.

Dans une solution sursaturée, les agglomérats peuvent subir une modification après leur création : des liens cristal-cristal se produisent, et les particules de l'agglomérat sont

éventuellement cimentées ensemble. Les agglomérats croissent ensuite comme une particule unique. L'épaisseur et la solidité des liens dépendent du degré de sursaturation et du temps de séjour.

8.3 FRAGMENTATION DES CRISTAUX

8.3.1 Généralités

Le processus de fragmentation des particules est déterminé par deux facteurs opposés : la solidité mécanique des particules et l'intensité de la contrainte appliquée. Malheureusement, le mécanisme de transfert des contraintes et la distribution superficielle des contraintes au niveau des particules sont peu connus.

En général, le mode de fragmentation d'une particule particulière change quand la force appliquée augmente : on passe de l'érosion de surface à la rupture (fragmentation entière).

Dans cette étude, on utilisera les définitions introduites par [Paramathan & Bridgwater 1983, Chianese & coll 1993] :

- *abrasion* :
enlèvement de très petites particules cristallines telles que les dendrites, les bords et les sommets, beaucoup plus petites que le cristal parent;
- *attrition* :
désintégration d'un cristal parent en deux parties distinctes : les fines et un cristal simple résiduel qui est à peine plus petit que le cristal parent;
- *rupture* :
fragmentation des cristaux en deux ou plusieurs morceaux, de dimensions comparables.

Dans le cristalliseur, plusieurs mécanismes potentiels peuvent conduire à la fragmentation; l'énergie de cassure des particules résulte, soit de la circulation normale soit de l'écoulement turbulent du fluide. L'origine de la fragmentation réside [Chianese & coll 1993] :

- *dans les contraintes induites par les impacts* :
 - (i) collisions cristal-cristal;
 - (ii) collisions cristal-parois;
 - (iii) collisions cristal-agitateur;
- *dans les contraintes induites par le fluide* :
 - (i) contraintes de cisaillement;

- (ii) contraintes de traînée;
- (iii) pression (c'est à dire l'ensemble des contraintes normales).

La fragmentation a fait l'objet de plusieurs études fondamentales. En pratique la broyabilité relative des matériaux est mesurée dans un dispositif mécanique qui ressemble au procédé industriel (par exemple, les lits fluidisés ou les cellules de cisaillement) et expérimentée sous des conditions de référence. Il existe aussi plusieurs techniques pour rechercher les mécanismes fondamentaux de fragmentation en utilisant des particules simples : l'indentation et la rayure de surface, la compression entre deux plaques et le choc sur une cible [Yuregir & coll 1987, Chemini & coll 1993].

Selon [Bemrose & Bridgwater 1987], les tests mécaniques peuvent donc être classés en deux catégories : ceux qui utilisent des particules isolées permettant une meilleure compréhension de la fragmentation mais difficiles à comparer à des observations empiriques issues du milieu industriel, et ceux qui utilisent des échantillons multi-particules (des poudres) et qui sont empiriques par nature.

8.3.2 Bases physiques de la fragmentation

8.3.2.1 Mécanismes de la fragmentation

La fragmentation des cristaux et des agglomérats est influencée par deux facteurs opposés à savoir la résistance mécanique de la particule et la force de cassure appliquée.

D'après [Bemrose & Bridgwater 1987], toutes les grosses particules ou agrégats contiennent soit des fissures, soit des microfissures, soit des lignes de fragilité. Ces défauts donnent lieu à des comportements mécaniques non-uniformes et donc à des sources de cassure dans la structure. [Shockey & coll 1974] ont examiné le mécanisme de fragmentation et proposé quatre étapes pour modéliser le phénomène :

- (i) activation des défauts structuraux préexistants;
- (ii) propagation des fissures activées;
- (iii) coalescence et branchement des fissures en phase de propagation;
- (iv) séparation des fragments, les uns des autres.

La résistance à la cassure des particules augmente notamment avec une diminution de la taille des particules parce que la taille des fissures et microfissures devient plus petite : il y a un changement du comportement de fragile à plastique.

L'attrition par impact a été étudiée par [Yuregir & coll 1987], en utilisant des cristaux cubiques de NaCl taillés et polis (1mm de long). Les cristaux, préalablement accélérés, étaient envoyés sur une cible avec une vitesse comprise entre 15 et 30ms⁻¹. Les diverses étapes se produisant lors d'un impact ont été enregistrées par cinématographie rapide. Du fait de

Exposant i	Auteur	Loi
1,0	Kick (1885)	$E_{1-2} = k_C \ln \left\{ \frac{D_{p,2}}{D_{p,1}} \right\}$
1,5	Bond (1951)	$E_{1-2} = 2k_C \left\{ \frac{1}{\sqrt{D_{p,2}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{p,1}}} \right\}$
2,0	Rittinger (1867)	$E_{1-2} = k_C \left\{ \frac{1}{D_{p,2}} - \frac{1}{D_{p,1}} \right\}$

Tableau 8.1 : Lois de comminution prévues par la loi de Charles [Moiset 1980].

l'orientation aléatoire de chaque particule, les impacts ont presque toujours eu lieu sur un sommet; un impact à basse vitesse est la cause d'une déformation plastique extensive sur la particule. Mais, la formation ultérieure de fissures latérales sous la surface est la cause de l'arrachement de plaquettes minces (de taille 100µm) issues des faces voisines. Il apparaît donc que même la fragmentation d'une particule simple sous des conditions bien contrôlées est extrêmement complexe.

8.3.2.2 Lois de fragmentation

Le calcul de l'énergie nécessaire à la fragmentation est un domaine bien étudié pour lequel existent plusieurs lois. Parmi les lois empiriques, la plus générale est celle de Charles (1957) [Moiset 1980] :

$$dE = -k_C \frac{dD_p}{D_p^i} \quad (8.31a)$$

c'est à dire qu'à toute décroissance de dD_p du diamètre D_p , correspond une demande d'énergie dE . En intégrant, on trouve :

$$E_{1-2} = \frac{k_C}{1-i} \{ D_{p,1}^{1-i} - D_{p,2}^{1-i} \} \quad (8.31b)$$

Les anciennes lois de comminution correspondent à différents exposants i (voir le tableau 8.1). D'après [Perry & Green 1984 ch.8 p.12], ces lois n'aident pas à la compréhension du mécanisme de cassure.

8.3.2.3 Théorie de Hertz (1885) et Huber (1904)

Les théories de Hertz (1885) et Huber (1904), décrites par [Schönert 1980, Ploß & Mersmann 1989], peuvent peut-être fournir le moyen d'intégrer des observations sur la fragmentation dans un fonds théorique plus profond. Ces auteurs ont déterminé la contrainte subie par une sphère qui percute un corps semi-infini.

Envisageons ces modèles dans la situation d'un choc cristal-agitateur qui nous intéresse plus particulièrement (ou même un choc cristal-cristal, voir la partie 8.3.4.2(b)). Si un cristal de masse m et de vitesse w percute l'agitateur, son énergie cinétique $E_c (= 1/2 mw^2)$ est, pour la plupart, transformée en énergie potentielle dans la zone sous contrainte; on peut écrire un bilan d'énergie au moment de la collision :

$$\text{Energie cinétique} = \text{Energie potentielle} + \text{Energie dissipée} + \text{Energie de fracture}$$

La fraction d'énergie dissipée sous forme d'onde élastique peut être négligée, le temps de contact étant grand devant le temps de propagation des ondes élastiques [Ploß & Mersmann 1989]. Si la contrainte de cassure est dépassée, des fragments vont se dégager du cristal parent. Pour des contraintes encore plus élevées, le cristal se désintègre en fragments. En principe, il y a deux effets (qui sont dus à la vitesse de déformation) à prendre en compte

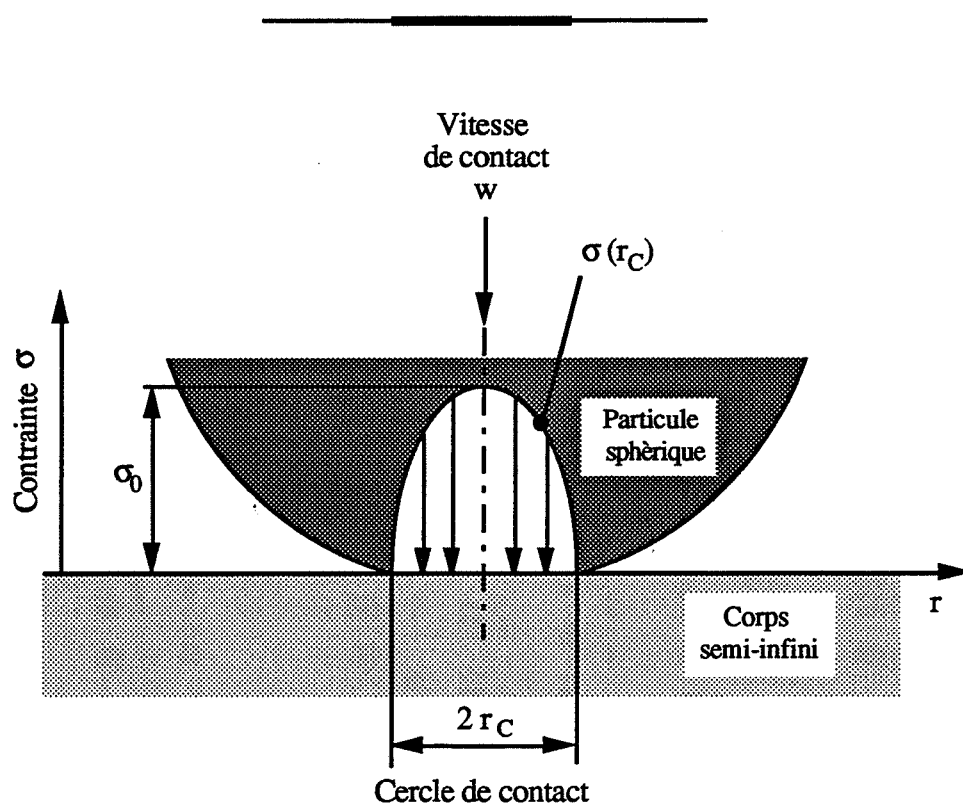


Figure 8.13 : Percussion d'une particule sphérique sur un corps semi-infini (théorie de Hertz-Huber) . Distribution de la contrainte dans la particule [Ploß & Mersmann 1989].

[Schönert 1980] :

- *l'effet dynamique* :
l'influence de la vitesse de déformation sur les champs de contraintes dans un corps élastique;
- *l'effet des propriétés constitutives* :
la modification dans le comportement en déformation due à la vitesse de déformation (souvent vue dans les matériaux viscoélastiques).

L'effet dynamique est presque sans importance dans la fragmentation par percussion. Ainsi, Hertz voit l'impact comme un processus pseudo-statique, c'est à dire que le temps d'impact est long par rapport à celui mis par les ondes élastiques pour passer à travers les corps en collision (ce qui est normalement valable jusqu'aux vitesses de 100m/s). Il propose donc que la particule soit arrêtée par la collision et qu'elle soit ré-accélérée par les forces élastiques. La tension résultante est concentrée près de la zone de contact; à l'extérieur de cette zone, la particule reste rigide. Le rayon de contact est donc petit devant celui de la particule. La figure 8.13 présente le schéma d'une sphère percutant une pale de l'agitateur. Hertz a déterminé la contrainte compressive maximale σ_0 qui existe au centre du cercle de contact :

$$\sigma_0 = - \left\{ \frac{0,098 w^2}{K_{\text{mat}}^4} \left(\frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_a} \right)^{-1} \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{r_a} \right)^3 \right\}^{1/5} \quad (8.32)$$

avec :

$$K_{\text{mat}} = \frac{1 - \chi_p^2}{Y_p} + \frac{1 - \chi_a^2}{Y_a} \quad (8.33)$$

Dans le cas des collisions cristal-agitateur, où la masse du cristal est petite devant la masse de l'agitateur, on a :

$$\sigma_0 = - \left\{ 0,098 \frac{m_p w^2}{K_{\text{mat}}^4} \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{r_a} \right)^3 \right\}^{1/5} \quad (8.34)$$

Le rayon de contact r_c est donné par :

$$r_c = 0.987 \left\{ K_{\text{mat}} m_p w^2 \left(\frac{r_p r_a}{r_p + r_a} \right)^2 \right\}^{1/5} \quad (8.35)$$

Huber a déterminé la contrainte interne d'un corps semi-infini (l'agitateur) en utilisant une distribution elliptique de la contrainte. Dans l'aire de contact de la sphère, cette relation peut aussi être appliquée. La contrainte la plus élevée, qui conduit à une rupture, a lieu au bord du cercle de contact (au rayon r_c). La contrainte maximale est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{1 - 2\chi_a}{3} (-\sigma_0) \quad (8.36)$$

qui a lieu à l'intérieur de la sphère à une profondeur de $0,47r_c$ (qui est le lieu de la contrainte tangentielle maximale). Le volume du fragment qui se dégage du cristal parent peut être maintenant déterminé. En faisant l'hypothèse que ce fragment a la forme d'une "calotte" sphérique, on obtient :

$$V_f = \frac{\pi h}{6}(3r_c^2 + h^2) = 0,79r_c^3 \quad (8.37)$$

Ce volume V_f est normalement fragmenté en plusieurs morceaux de diverses tailles.

8.3.3 Études expérimentales sur la fragmentation des cristaux en suspension

[Blinichev & coll 1968] ont décrit un procédé simple pour la fragmentation des particules dans un lit fluidisé (voir la figure 8.14) :

- *Chemin AC* :
ce chemin est prédominant aux très basses vitesses (caractéristique de poussières très fines) et a tendance à enlever des petits morceaux des arêtes ou coins des particules.
- *Chemin ABC* :
des particules possédant une taille intermédiaire (avec toujours la présence de poussière fine) apparaissent suite aux collisions à grande vitesse qui brisent les grains originaux en fragments [Bemrose & Bridgwater 1987].

Un cristalliseur industriel est la source de beaucoup de phénomènes de germination secondaire qui peuvent être décrits par plusieurs mécanismes (la partie 8.2.3). L'analyse est difficile car la plupart de ces phénomènes interagissent et sont souvent en compétition. Le problème est rendu encore plus complexe par des phénomènes associés à un milieu solvant tels que la croissance de germes, la morphologie de surface des cristaux, et le niveau de sursaturation du soluté dans la solution mère qui donnent lieu à l'agglomération et au mûrissement d'Ostwald [Shamlou &

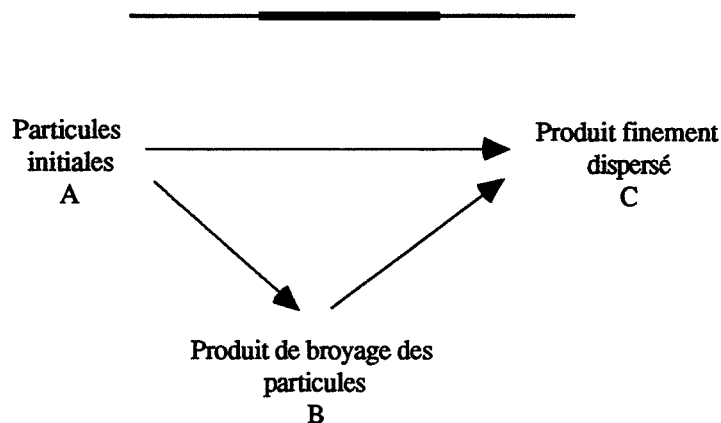


Figure 8.14 : La fragmentation des particules dans un lit fluidisé [Blinichev et coll 1968].

coll 1990]. La technique la plus souvent utilisée pour l'étude de la contribution de la fragmentation à la germination secondaire consiste donc à fragmenter des cristaux parents homogènes dans une cuve agitée en utilisant un liquide non-solvant [Conti & Nienow 1980]. Ceci permet de séparer l'effet de la sursaturation, de la croissance et dissolution, des effets purement hydrodynamiques intervenant dans la germination secondaire [Shamlou & coll 1990].

Sur le tableau 8.2(a), un résumé des corrélations expérimentales est présenté pour les études de fragmentation effectuées en milieu non-solvant dans une cuve agitée. Chaque étude a été réalisée en réacteur fermé. Sur le tableau 8.2(b), un résumé similaire est présenté pour les études effectuées en milieu solvant. Une grande partie de ces dernières a été effectuée en utilisant un cristalliseur MSMPR en continu. Les méthodes granulométriques les plus courantes ont été le tamisage, la diffraction de Fraunhofer et l'analyse d'images. Dans chaque étude, un échantillonnage a été nécessaire.

[Conti & Nienow 1980] ont observé la fragmentation de cristaux de sulfate d'ammonium hexa-hydraté dans un réacteur agité à contre-pales rempli avec un liquide à faible pouvoir solvant (50% masse éthanol / 50% masse eau saturé préalablement avec le sulfate d'ammonium). La variation observée de la distribution granulométrique pour cinq classes de taille et l'évolution de la vitesse d'abrasion en fonction de temps est présentée sur la figure 8.15. L'abrasion a été observée sur les sommets et arêtes (qui ont été la source des gros fragments) ainsi que sur les faces des cristaux (production de fines particules). Il en résulte alors des cristaux de plus en

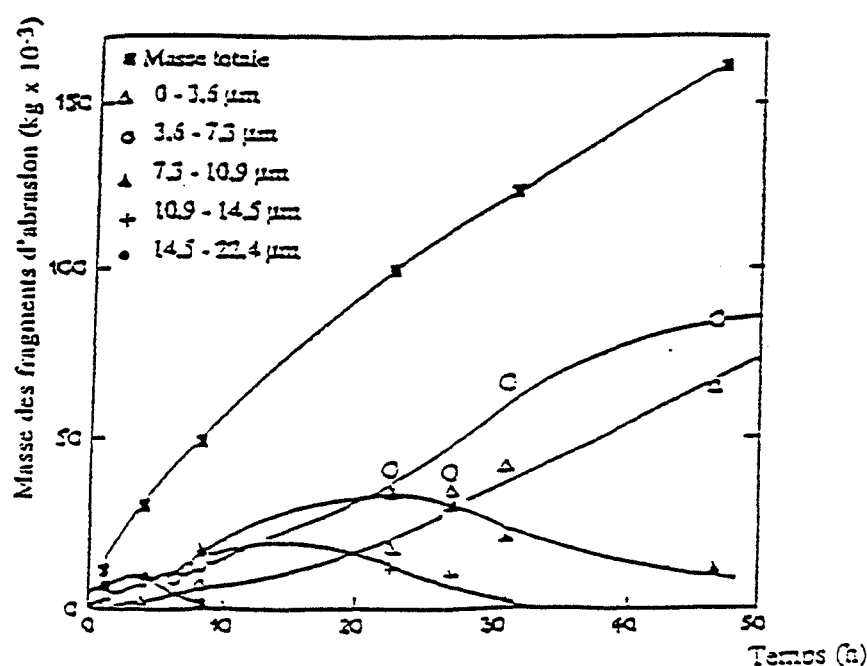


Figure 8.15 : Evolution de cinq classes granulométriques pendant la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée [Nienow & Conti 1978]

plus arrondis. La masse des fragments de taille intermédiaire croît rapidement jusqu'à un maximum avant de redescendre vers zéro. Ceci peut être interprété par une forte production de grains de taille intermédiaire aux étapes initiales qui sont fragmentés eux-mêmes en grains plus petits. Il n'y a alors qu'une production nette de fragments de petites tailles. Le taux d'abrasion massique des fines est très faible au début mais il augmente ensuite jusqu'à une valeur constante.

Des expériences similaires réalisées par [Shamlou & coll 1990] en utilisant des cristaux de sulfate de potassium dans le méthanol pur ont aussi montré un taux de production constant. Ils ont observé que la quantité de particules de taille intermédiaire passe par un maximum. La vitesse linéaire de la fragmentation est attribuée à l'érosion superficielle des particules plus grosses. Une taille constante des particules fines d'environ $1\mu\text{m}$ a été trouvée.

[Kuboi & coll 1984] en travaillant avec des cristaux de sulfate de cuivre dans l'acétone ont montré que pour les suspensions à basse concentration de particules ($< 50\text{kg/m}^3$), 80% de l'attrition totale provient des collisions cristal-agitateur. Pourtant, aux concentrations solides plus importantes ($> 80\text{kg/m}^3$) les collisions cristal-cristal deviennent plus fréquentes et sont responsables de 60-70% de la fragmentation totale.

[Ottens & deJong 1973] ont remarqué que la hauteur de l'agitateur n'a pas d'effet sur le taux de fragmentation dans une cuve à contre-pales et à fond plat. Ils en ont donc déduit que l'effet de parois est négligeable sur le nombre de fragments créés.

Beaucoup d'études existent sur l'influence des divers facteurs sur la fragmentation :

(a) température

Très peu d'influence dans des gammes étroites de 15 à 30°C [Chianese & coll 1993]. Pour des gammes de température plus larges, un changement des propriétés du solide (résistance mécanique, dureté, élasticité) et du liquide (niveau de sursaturation, viscosité, densité) a lieu, lequel peut influencer le taux de fragmentation [Bemrose & Bridgwater 1987].

(b) milieu

Le milieu joue un grand rôle dans le taux de fragmentation :

- *pouvoir solvant :*

l'étude de la fragmentation des grains dans un milieu à fort pouvoir solvant est rendue complexe par l'apparition d'autres phénomènes : par exemple, la croissance et la dissolution. Plusieurs auteurs ont remarqué que beaucoup plus de particules fines sont en suspension dans un liquide non-solvant. [Offerman & Ulrich 1980] associent cette disparition des germes en solution avec l'agglomération. [Heffels & deJong 1990] pensent que celle-ci est plutôt liée à une redissolution de ces germes.

Article	Volume V_c [l]	Système solide [liquide]	Vitesse de germination B	Mécanisme
Synowiec & coll 1993	1,5	K_2SO_4 [éthanol]	$k_n n_{T0}^{0,97-1,04} D_{p0}^{5,20-5,28}$ $\cdot \bar{\epsilon}^{1,13-1,32}$	c-a, c-f
Chianese & coll 1993	12	K_2SO_4 [25% méthanol 75% aq]	$k_n m_{T0}$ (Température : aucune influence entre 15-33°C)	c-c (100-600µm) c-a, c-f, c-p (< 100µm)
Chemini 1992	1	NaCl ou KCl [éthanol]	$k_n n_{T0}$ $k_n N_a^{1,864} n_{T0}$	c-a
Shamlou & coll 1990	6	K_2SO_4 [méthanol]	$k_n \phi_0 \bar{\epsilon}$	c-f
Kuboi & coll 1984	1,5	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [acétone] ou [50% méthanol 50% aq]	$k_n m_{T0}^{1,6-3,8} D_{p0}^{2,6-3,8}$ $\cdot \bar{\epsilon}^{1,55}$	c-c, c-a
Daudey & de Jong 1984	12	$(NH_4)_2SO_4$ [éthanol]	$k_n m_{T0} N_a^4 L_{p0}^4$ (Viscosité : aucune influence)	c-a, c-p
Conti & Nienow 1980 Nienow & Conti 1978	1,5 et 18,4	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ou $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [acétone] ou [50% méthanol 50% aq]	$\frac{\rho D_{p0}^6 \bar{\epsilon}}{E \mu^{1,5} D_{pf}^2 (n_{T0}^{-1/3} - D_{p0})}$	c-c

Tableau 8.2 (a) : Résumé des résultats expérimentaux des travaux précédents sur la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée contenant un liquide non-solvant.

Article	Volume V_c [l]	Système solide [aq]	Vitesse de germination B	Mécanisme
Chianese & coll 1993	12	K_2SO_4	Simulation par bilan de population	faible S_a : c-c (100-600 μ m); c-a, c-f, c-p (< 100 μ m) forte S_a : mc
Jones & Mydlarz 1990	3,9	K_2SO_4	$1,46 \times 10^{10} m_{T0} S_a^{1,14}$	c-a, c-p
Berglund & de Jong 1990	1400	Sucrose	$5,0 \times 10^6 N_a^{0,7} m_{T0}^{0,3} G^{0,4}$	frag, mc
Ploß & coll 1984, 1989	6 et 60	KCl	$2,5 \times 10^{19} \bar{\epsilon}^{0,6} m_{T0}^{0,75} G^{2,0}$	c-a
		$(NH_4)_2SO_4$	$1,45 \times 10^{16} \bar{\epsilon}^{0,6} m_{T0}^{1,1} G^{1,55}$	
Kuboi & coll 1984	1,5	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Augmentation de B° avec nombre de pales sur l'agitateur	c-c, c-a
Daudey & de Jong 1984	12	$(NH_4)_2SO_4$	$k_n m_{T0} G^{2,61}$ (Vitesse d'agitation : aucune influence)	c-a, c-p
Grootscholten & coll 1981	55	NaCl	hélice : $1,0 \times 10^{17} N_a^2 m_{T0} G^2$ agitateur à 4 pales : $1,7 \times 10^{17} N_a^2 m_{T0} G^2$	c-a, c-c
Toyokura & coll 1981	0,6*	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$k_n (\Delta C)^{1,6} (Re)^{4,0}$	c-f, mc
		$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$k_n (\Delta C)^{3,8} (Re)^{4,8}$	
Bourne & Faubel 1981	1,7 et 42	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$k_n N_a^3 m_{T0} D_a^{1,5} (\Delta C)^{2,5}$	c-a, c-c, c-p
Garside & Jancic 1979	1,3 et 40	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$k_n N_a^{1,8} m_{T0} G^{1,58}$	c-a
Ottens & de Jong 1973	10 et 40	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$k_n m_{T0} \bar{\epsilon} G^{1,8}$	c-a

(*Lit fluidisé et agité)

Tableau 8.2 (b) : Résumé des résultats expérimentaux des
travaux précédents sur la fragmentation des cristaux dans une
cuve agitée contenant une solution aqueuse.

- *sursaturation* :

Le changement de niveau de sursaturation peut conduire à un changement de mécanisme de la germination secondaire (niveau bas : fragmentation; niveau haut : mécanisme catalytique) [Chianese & coll 1993]. L'effet de la sursaturation est résumé dans le tableau 8.2(b) et il est caractérisé par la vitesse de croissance G par la relation 8.27a. En général, on trouve que :

$$B^0 \propto G^{0,4-2,6} \quad (8.38)$$

- *propriétés physiques*:

[Offerman & Ulrich 1980] trouvent que le taux de fragmentation est une fonction croissante de la viscosité. Cependant, [Grootsholten & coll 1984] ont trouvé que la fréquence des collisions des particules avec l'agitateur est une fonction décroissante de la viscosité et une fonction croissante de la différence de densité ($\rho_s - \rho_l$).

(c) dureté

Les propriétés mécaniques des cristaux, de l'agitateur et des parois peuvent tous jouer un rôle dans la fragmentation. D'une façon générale, le taux de fragmentation est une fonction décroissante de la dureté des cristaux (résistance à l'abrasion) [Chemini 1992] et une fonction croissante de la dureté de l'agitateur et des parois (réduction dans leur capacité d'absorber le choc de collision) [Synowiec & coll 1993].

(d) état de surface des cristaux

La propagation des fissures dans un matériel (et donc la fragmentation) dépend beaucoup de son état de surface. Aussi, dans une solution sursaturée, [Heffels & deJong 1990] montrent que la vitesse de germination secondaire augmente avec le nombre de dislocations sur la surface (promotion de croissance spirale) simplement parce qu'un plus grand nombre de germes peuvent survivre (au lieu de se redissoudre).

(e) taille des cristaux

La production de particules fines est une fonction croissante de la taille de la particule du fait que son efficacité de cible plus importante (voir la partie 8.1.3) et de sa facilité de rupture (voir la partie 8.3.2.1) et aussi parce que la surface susceptible de donner naissance à des petits fragments est plus importante (voir le chapitre 11).

(f) forme des cristaux

Des cristaux qui croissent dans une solution aux fortes sursaturations (c'est à dire avec des cinétiques rapides de croissance) ont des formes très irrégulières et peuvent présenter des défauts (par exemple des dendrites). Cela conduit à une diminution de la force de rupture des particules et donc à une augmentation du taux de fragmentation. [Bemrose & Bridgwater 1987, Mazzarotta 1992] confirment cette idée.

(g) géométrie de l'agitateur

Le taux de fragmentation est une fonction décroissante du diamètre de l'agitateur, si la vitesse à l'extrémité de la pale est constante [Offerman & Ulrich 1980]. Le type d'agitateur intervient de manière significative par sa capacité éventuelle à dissiper la puissance d'entrée.

(h) géométrie de la cuve agitée

La dépendance de la fragmentation à l'égard du type de réacteur (par exemple la cuve TGC ou convection forcée) n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études. La mise à une échelle supérieure (mais en gardant les mêmes rapports géométriques) entraîne souvent une diminution du taux de fragmentation dû entre autres à un changement dans l'efficacité de cible de l'agitateur et dans la structure de la turbulence [Ploß & Mersmann 1989, Synowiec & coll 1993].

8.3.4 Modélisation de la fragmentation des cristaux en cuve agitée

Dans cette partie sont décrits les modèles de fragmentation les plus couramment utilisés pour la prédiction des vitesses de germination secondaire. Un résumé de travaux principaux se trouve dans le tableau 8.3. En général, chaque auteur propose plusieurs causes de fragmentation (collision cristal-agitateur, collision cristal-cristal etc.) et en déduit dans chaque cas l'influence des paramètres de base (m_T , D_{p0} , $\bar{\epsilon}$, G) sur le taux de fragmentation. La corrélation la meilleure sera celle qui possède le meilleur accord avec les résultats expérimentaux (origine des causes de fragmentation dans les tableaux 8.2 (a) et (b)).

Cependant, comme on voit sur le tableau 8.3, les corrélations disponibles pour chaque cause sont nombreuses et souvent contradictoires. Dans la suite de cette partie seront exposés des modèles détaillés pour les collisions cristal - agitateur et cristal-cristal qui sont, d'après la littérature, responsables de la formation de la majorité des fines particules.

En général, les modèles s'expriment par une relation de la forme :

$$(B^\circ)_{\text{eff}} \propto \left(\frac{dn_{\text{Tf}}}{dt} \right)_{\text{total, eff}} \propto \eta_n \cdot \dot{E} \cdot \eta_F \quad (8.39)$$

dans laquelle B° ou dn_{Tf}/dt est la vitesse de germination, \dot{E} est la vitesse de transfert d'énergie et η_F est le facteur d'efficacité des contacts.

Pour l'analyse qui suit, on ne regardera que la vitesse de germination totale (et non la vitesse de germination efficace; voir la partie 8.2.3.3). Le facteur d'efficacité de germination η_n n'est pas pris en compte. Pour éviter la complication des effets de solvant, la vitesse de la germination secondaire est supposée proportionnelle à la vitesse d'attrition lorsque la sursaturation est constante.

La vitesse globale de fragmentation s'exprime par :

Article	Particularités des modèles	Modèles pour B°	
Synowiec & coll 1993	loi de Rittinger;	c-a	$k_n \bar{\epsilon} D_{p0}^5 n_{T0}$
	efficacité de cible;	c-c	$k_n \bar{\epsilon}^{1,5} D_{p0}^8 n_{T0}^2$
	fluide turbulent	c-f _c	$k_n \bar{\epsilon} D_{p0}^3 n_{T0}$
		c-f _t	$k_n \bar{\epsilon}^{1,5} D_{p0}^3 n_{T0}$
Shamlou & coll 1990	loi de Rittinger;	c-a	$k_n \bar{\epsilon}^{1,33} n_{T0} / \rho$
	efficacité de cible simple;	c-c	$k_n D_{p0}^{10} n_{T0}^2 (\bar{\epsilon} / \nu)^2$
	fluide turbulent	c-f _{is}	$k_n \phi_0 (\bar{\epsilon} / \nu)^2$
		c-f _{vs}	$k_n \phi_0 (\bar{\epsilon} / \nu)$
Ploß & coll 1989	théorie de Hertz et Huber; efficacité de cible d'agitateur; efficacité de germination	c-a	$k_n \cdot \frac{m_{T0} w_u^{2,2}}{V_c D_{pf}^3 \rho_s} f_{mat} f_{geo} \eta_T$
Kuboi & coll 1984	loi de Rittinger;	c-a	$k_n f(D_a, N_a, \beta) D_{p0}$
	efficacité de cible; fluide turbulent		$\cdot m_{T0} \mu^{-0,3}$
		c-c	$k_n N_a^{4,8} D_{p0}^{7,4} n_{T0}^2 \mu^{-1,1}$
Nienow & Conti 1978	loi de Rittinger; mouvement brownien des particules	c-c	$\frac{\rho \cdot D_{p0}^6 \cdot \bar{\epsilon}}{E \cdot \mu^{1,5} D_{pf}^2 (n_{T0}^{-1/3} - D_{p0})}$

Tableau 8.3 : Résumé des modèles sur la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée.

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{\text{total}} = \left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{\text{impact}} + \left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{\text{turbulence}} \quad (8.40)$$

avec :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{\text{impact}} = \text{taux de production des particules fines à partir des impacts cristal-cristal, cristal-agitateur et cristal-parois ;}$$

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{\text{turbulence}} = \text{taux de production des particules fines à partir d'interactions cristal-fluide turbulent.}$$

La plupart des modèles utilisent l'hypothèse de la proportionnalité entre le nombre des germes et l'énergie transférée aux cristaux pendant les collisions, c'est à dire la loi de Ritinger. Certains auteurs utilisent une corrélation empirique, comme la loi de Ritinger, qui peut donner un bon accord avec les observations expérimentales pour les matériaux fragiles [Nienow & Conti 1978, Chemini 1992]. Les modèles de l'équipe de Mersmann, c'est à dire [Pohlisch & Mersmann 1988, Ploß & Mersmann 1989], ont une base physique, la théorie de Hertz et Huber (voir la partie 8.3.2.3) qui tient compte de la contrainte créée par l'impact des particules.

Si l'énergie de la collision dépasse une certaine limite (le seuil de cassure), une partie des cristaux sera arrachée et formera une certaine quantité de fines. Les modèles décrits ici supposent que les impacts ont toujours une énergie supérieure au seuil mais qu'il n'y a qu'une partie de l'énergie totale d'impact qui est utilisée pour la fragmentation (le reste étant dissipé dans la déformation élastique du cristal parent et dans l'agitateur).

8.3.4.1 Collisions cristal - agitateur

Les deux modèles présentés ici se distinguent principalement par la détermination de l'énergie requise pour la fragmentation (théorie de Ritinger ou théorie de Hertz et Huber) et par le calcul de l'efficacité de cible. Ces modèles conduisent à des corrélations très différentes.

(a) Synowiec & coll (1993)

La vitesse d'attrition s'exprime par :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-a} = f_a \left\{ \frac{E_{c-a}}{e_{c-a}} \right\} \eta_T f_{mat} n_{T0} \quad (8.41)$$

avec :

$$\left\{ \frac{E_{c-a}}{e_{c-a}} \right\} = \text{énergie d'impact appliquée par unité d'énergie requise pour produire un fragment d'attrition à partir de la surface cristalline}$$

|| Remarque : si e_{c-a} est constant, la loi de Ritinger sera vérifiée.

L'efficacité de cible η_T est donné dans la partie 8.1.3.2 (équation 8.11). L'énergie cinétique

maximale donnée par la vitesse à l'extrémité de l'agitateur :

$$E_{c-a} = \frac{1}{2} m_p w_u^2 \quad (8.42)$$

La masse d'un seul cristal parent m_p est donnée par :

$$m_p = V_p \rho_s = k_v D_{p0}^3 \rho_s \quad (8.43)$$

et la vitesse linéaire w_u à l'extrémité des pales de l'agitateur :

$$w_u = 2\pi N_a D_a \quad (8.44)$$

On a donc :

$$E_{c-a} = 2\pi^2 N_a^2 D_a^2 \cdot k_v D_{p0}^3 \rho_s \quad (8.45)$$

L'intensité d'agitation f_a est donnée par :

$$Q_a = V_c f_a \quad (8.46)$$

En utilisant l'équation 8.4, on peut écrire :

$$f_a = \frac{N_Q N_a D_a^3}{V_c} \quad (8.47)$$

En admettant que les impacts ont toujours une énergie supérieure au seuil de cassure, il n'y a pourtant qu'une partie de l'énergie totale d'impact qui est utilisée dans la fragmentation (le reste étant dissipé dans la déformation élastique du cristal parent et dans l'agitateur). Selon la théorie de la déformation élastique [Southwell 1936], on peut écrire :

$$g = \frac{2\sigma(1+\chi)}{Y} \quad (8.48)$$

Un changement de matériau des pales de l'agitateur changerait son module de Young et donc sa capacité à absorber l'énergie de l'impact. Le taux d'érosion de la surface de la particule sera donc affecté. Un facteur d'efficacité f_{mat} permettra de tenir compte des propriétés des matériaux :

$$f_{mat} = \frac{g_p}{g_a} = \frac{(1+\chi_p)}{(1+\chi_a)} \cdot \frac{Y_a}{Y_p} \quad (8.49)$$

Il faut signaler que ce choix pour f_{mat} est assez arbitraire. En reportant les relations décrites ci-dessus dans l'équation 8.41 et en se servant de la définition du nombre de puissance de l'agitateur d'équation 8.3, on obtient :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-a} = 68,8\pi^2 \frac{N_Q}{N_P} k_v \rho_s \left\{ \frac{1+\chi_p}{1+\chi_a} \right\} \frac{Y_a}{Y_p} \varepsilon D_P^5 n_{T0} \frac{n_{T0}}{e_{c-a}} \cdot \frac{a}{D_a L_1} \sin \beta \quad (8.50)$$

(b) Ploß et Mersmann (1989)

Le nombre total des particules générées par les collisions est donné par :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-a} = \frac{1}{V_c} \int_{D_{p,min}}^{D_{p,max}} \eta_T(D_p, N_a) n(D_p, N_a) Q_a(N_a) n_f(D_p, N_a) dD_p \quad (8.51)$$

Cette relation exprime la contribution de chaque classe de parents à la vitesse de formation de fragments. Le modèle de [Ploß & Mersmann 1989] est complexe et nécessite normalement un calcul itératif pour déterminer la vitesse de la germination à partir d'une distribution granulométrique complète. Ils ont tenté néanmoins d'évaluer une relation moins complexe en considérant une seule taille de cristaux parents D_{p0} et une seule taille de fragments D_f . En supposant les particules sphériques, le nombre des cristaux parents est donné par :

$$n(D_p) = \frac{m_T}{\frac{\pi}{4} D_p^3 \rho_s} \quad (8.52)$$

L'efficacité de la cible η_T est calculée dans la partie 8.1.3.2(b) (équation 8.14). On se servira de la figure 8.6 pour les définitions de vitesse. Le débit de suspension est donné par la relation :

$$Q_a = a \int_0^{D_s/2} w_\infty L_{pale} \cdot dr = \frac{a D_a w_\infty L_{pale}}{2} \quad (8.53)$$

Par la relation 8.18 la vitesse de l'extrémité de l'agitateur peut être déterminée :

$$Q_a = \frac{a D_a w_u L_{pale}}{2 \cos(\alpha)} \quad (8.54)$$

La théorie de Hertz et Huber (voir la partie 8.3.2.3), permet d'évaluer le volume fragmenté :

$$V_f = 0,79 r_f^3 = 0,79 \left\{ 0,987 m_p w_u^2 \left[\frac{r_p r_a}{r_p + r_a} \right]^2 \left[\frac{1 - \chi_p^2}{Y_p} + \frac{1 - \chi_a^2}{Y_a} \right] \right\}^{3/5} \quad (8.55)$$

Sachant que le rayon de courbure de l'agitateur est très grand $r_a \gg r_p$, alors :

$$\frac{r_p r_a}{r_p + r_a} \approx r_p \quad (8.56)$$

En utilisant le facteur volumique de forme k_v ($k_v = 1$ pour une sphère) :

$$V_{f1} \propto f_{mat} \{ k_v D_p^5 w_u^2 \}^{3/5} \quad \dots \text{où } f_{mat} = \left\{ \rho_s \left[\frac{1 - \chi_p^2}{Y_p} + \frac{1 - \chi_a^2}{Y_a} \right] \right\}^{3/5} \quad (8.57)$$

Le nombre des fragments issus d'une seule collision est calculé par :

$$N_{f1} = \frac{V_{f1}}{k_v D_f^3} \quad (8.58)$$

En substituant dans l'équation 8.58, on obtient :

$$N_{f1} \propto \frac{f_{mat}}{D_{pf}^3} \{D_{p0}^{15} W^6\}^{1/5} \quad (8.59)$$

La vitesse de production des fragments peut maintenant être évaluée :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-a} = \frac{m_T w_u^{2,2}}{V_c D_{pf}^3 \rho_s} f_{mat} f_{geo} \eta_T \quad \dots \text{où } f_{geo} \propto \frac{a D_a L_{pale}}{2 \cos(\alpha)} \quad (8.60)$$

Le facteur f_{geo} prend en compte l'influence de la géométrie du cristalliseur. L'influence de l'efficacité de la cible n'est pas évaluée mais quand la taille des parents est grande, la valeur de η_T est proche de 1.

8.3.4.2 Collisions cristal - cristal

Deux modèles relatifs à la détermination de l'influence des collisions cristal-cristal sur le taux de fragmentation seront présentés. Dans chaque cas, comme dans la partie 8.3.4.1, l'énergie de fragmentation est déterminée par une méthode différente (Rittinger ou Hertz / Huber). Il est encore apparent que les corrélations finales sont très différentes.

(a) Synowiec & coll (1993)

La vitesse théorique d'attrition dépend de :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-a} = f_{c-c} \left\{ \frac{E_{c-c}}{e_{c-c}} \right\} n_{T0} \quad (8.61)$$

avec :

$$\left\{ \frac{E_{c-c}}{e_{c-c}} \right\} = \begin{array}{l} \text{énergie d'impact cristal-cristal par unité d'énergie requise pour} \\ \text{produire un fragment de cristal} \end{array}$$

La vitesse relative de deux particules dans un écoulement turbulent a été calculée par [Ottens & deJong 1973] :

$$w_r \propto \left\{ \frac{1}{C_D} \right\}^{1/3} \bar{\epsilon}^{1/3} D_{p0}^{1/3} \quad (8.62)$$

Le coefficient de traînée est donné par [Perry & Green 1984] :

$$C_D \propto \frac{D_{p0}}{A_p w_r} \propto \frac{1}{D_{p0} w_r} \quad (8.63)$$

On obtient donc :

$$w_r \propto \bar{\varepsilon}^{1/2} D_{p0} \quad (8.64)$$

La fréquence des collisions s'écrit :

$$f_{c-c} = n_{T0} k_f D_{p0}^2 w_r \quad (8.65)$$

L'énergie de contact est donné par :

$$E_{c-c} = \frac{1}{2} m_p w_r^2 = \frac{1}{2} k_v D_{p0}^3 \rho_s w_r^2 \quad (8.66)$$

Le taux de fragmentation est donc :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-c} \propto \bar{\varepsilon}^{2/3} \cdot D_{p0}^8 \cdot n_{T0}^2 \quad (8.67)$$

(b) Pohlisch & Mersmann (1988)

Le taux de fragmentation volumique par les collisions cristal-cristal s'écrit :

$$\left. \frac{dV_f}{dt} \right|_{c-c} = f_{c-c} V_{f1} \quad (8.68)$$

où f_{c-c} est la fréquence des collisions et V_{f1} est le volume de fragments enlevé à chaque contact.

La fréquence des collisions est déterminée par :

$$f_{c-c} = n_{T0} V_t n_t \quad (8.69)$$

où V_t est le volume balayé par une particule par unité temps, et n_t est le nombre de particules occupant le volume V_r . On a donc :

$$f_{c-c} = \left\{ \frac{m_T V_c}{\rho_s k_v D_{p0}^3} \right\} \left\{ \frac{\pi}{4} D_{p0}^2 w_r \right\} \left\{ \frac{m_T}{\rho_s k_v D_{p0}^3} \right\} = \frac{\pi \phi_0^2 w_r}{4 k_v^2 D_{p0}^4} \quad (8.70)$$

Le volume de fragments est calculé à partir de la théorie de Hertz et Huber (équation 8.32) :

$$V_{f1} \propto w_r^{1/2} D_{p0}^3 \quad (8.71)$$

[Pohlisch & Mersmann 1988] ont utilisé la même relation [Ottens & deJong 1973] (équation 8.62) pour la vitesse relative de deux particules, mais ont oublié que le coefficient de traînée est dépendant de w_r et D_{p0} . Ils ont donc trouvé que :

$$w_r \propto \bar{\varepsilon}^{1/3} D_{p0}^{1/3} \quad (8.72)$$

En combinant toutes ces équations, le taux volumique de fragmentation s'écrit :

$$\left. \frac{dV_f}{dt} \right|_{c-c} \propto V_c \phi_0^2 \frac{\bar{\varepsilon}^{0,73}}{D_{p0}^{0,27}} \quad (8.73)$$

On obtient ainsi le taux de fragmentation en nombre :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-c} \propto V_c \phi_0^2 \frac{\bar{\varepsilon}^{0,73}}{D_{p0}^{0,27} D_{pf}^3} \quad (8.74)$$

En se servant de l'expression correcte pour w , (équation 8.64), on obtient :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-c} \propto V_c \phi_0^2 \frac{\bar{\varepsilon}^{1,1} D_{p0}^{1,2}}{D_{pf}^3} \quad (8.75)$$

On voit que l'influence de la taille des cristaux parents est très différente, mais celle de la dissipation spécifique d'énergie est moins affectée.

8.3.4.3 Collisions cristal - parois

Les collisions entre les parois et le cristal peuvent se produire aux endroits où la suspension, en sortant de la zone de l'agitateur, change de direction. Selon [Ottens & deJong 1973], cette situation est comparable à l'écoulement de la suspension près de l'agitateur. Ils proposent la relation suivante :

$$\left. \frac{dn_{Tf}}{dt} \right|_{c-p} \propto \bar{\varepsilon} \phi_0 \quad (8.76)$$

[Ottens & deJong 1973] n'ont constaté aucune influence des parois sur le taux de production des fragments; on ne développera donc pas davantage cette relation.

8.3.4.4 Interactions cristal - fluide turbulent

(a) Synowiec & coll (1993)

Pour fragmenter des particules dans un écoulement turbulent, les vortex responsables de la fragmentation devraient être à la fois inférieurs à la taille critique et posséder suffisamment d'énergie disruptive. Les vortex qui sont supérieurs à la taille critique tendent à entraîner les particules et ceux qui sont inférieurs donnent lieu à un effet de cisaillement des particules, des forces de pression et de traînée. La fragmentation des particules parentes dépend donc de :

- la fréquence des vortex;
- la relation entre l'énergie turbulente et l'énergie requise pour générer une particule d'attrition;
- le nombre total de particules parentes dans le réacteur.

[Synowiec & coll 1993] montrent que la composante de pression est beaucoup plus petite que les composantes de cisaillement et de traînée et peut donc être négligée. En supposant

que la cause principale de la fragmentation est dans la sous-gamme visqueuse du spectre d'énergie (voir la partie 8.1.1), deux expressions ont été proposées :

- *Effets du cisaillement :*

$$\left. \frac{dn_{TF}}{dt} \right|_{c-fc} \propto \bar{\varepsilon} \cdot D_{p0}^3 \cdot n_{T0} \quad (8.77)$$

- *Effets de la traînée :*

$$\left. \frac{dn_{TF}}{dt} \right|_{c-ft} \propto \bar{\varepsilon}^{1.5} \cdot D_{p0}^3 \cdot n_{T0} \quad (8.78)$$

Bien que leurs auteurs avancent des arguments convaincants quant à l'effet du fluide turbulent, il existe peu des preuves expérimentales dans la littérature.

(b) Shamlou & coll (1990)

Cet article, bien que plus ancien, est présenté ici en relation avec l'article plus général de [Synowiec & coll 1993], parce qu'il ne traite que le cas du cisaillement du fluide pour l'attrition des particules. Shamlou décrit en particulier l'effet des autres domaines fréquentiels dans le spectre d'énergie turbulente sur l'attrition des particules en suspension. Nous retiendrons le résultat important suivant :

$$\left. \frac{dn_{TF}}{dt} \right|_{\text{turbulence}} \propto \bar{\varepsilon}^a \cdot n_{T0} \quad (8.79)$$

où $a = 1$ pour la gamme de dissipation visqueuse, et $a = 2$ pour la gamme de l'inertie [Levich 1962].

8.4 CONCLUSION

Très souvent, les études concernant la fragmentation des cristaux sont effectuées dans un réacteur agité soit dans un cas réel de solution sursaturée soit dans un liquide non-solvant pour isoler les effets hydrodynamiques des effets physicochimiques. Dans chaque étude multi-particules, les analyses granulométriques sont toujours effectuées sur des prélèvements et encore très souvent avec des moyens d'analyse qui fournissent des résultats sur la masse et non sur le nombre, ce qui est très gênant dans une étude relative à la production de fines particules.

Plusieurs modèles sont exposés pour la prédiction des taux de production de fragments et son effet sur la population des cristaux dans un cristalliseur industriel. Un grand débat est toujours en cours sur les paramètres pertinents, et les modèles disponibles sont souvent trop vagues quant à leurs bases physiques. Un modèle global et fiable est loin d'être une réalité. Les modèles sont souvent "modulaires" et certaines parties (par exemple un modèle de l'efficacité de cible) peuvent être ajoutées, changées ou supprimées sans modifier le reste.

Nous terminerons ce chapitre par un appel de [Synowiec & coll 1993] en faveur de mesures plus précises :

"Une confirmation détaillée [des modèles de fragmentation] requiert des observations directes microscopiques *in situ* de l'attrition des particules".

***Moyens
Expérimentaux***

CONCEPTION DES CUVES AGITÉES

**Cuve agitée pour les essais de fragmentation
Réservoir de préparation pour la solution saturée**

MESURES GRANULOMÉTRIQUES

**Mesure de turbidité
Granulométrie laser
Préparation des échantillons pour les analyses ultérieures**

MESURES COMPLÉMENTAIRES

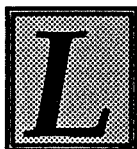
**Mesure de la conductivité électrique
Microscopie
Sonde de température**

ACQUISITION DE DONNÉES

**Description de l'acquisition
Description du logiciel**

PRODUITS UTILISÉS

**Solide
Milieu non-solvant
Milieu solvant**



Le montage expérimental mis en oeuvre est constitué d'une cuve à contrepales muni d'un agitateur et de plusieurs dispositifs destinés à mesurer la température, la conductivité électrique (dans le cas de la solution saturée), et le spectre de turbidité à 256 longueurs d'onde. En utilisant le logiciel PSDCALC.PAS présenté dans le chapitre quatre, il est possible de déterminer la distribution granulométrique réelle en nombre. Deux autres techniques supplémentaires (effectuées hors-ligne) ont été utilisées pour caractériser les échantillons prélevés dans le réacteur :

- un *granulomètre optique* commercial basé à la fois sur la diffusion de la lumière (pour les petites particules) et la diffraction de Fraunhofer (pour les grosses particules);
- le *microscope électronique* pour étudier l'état de surface des cristaux les plus gros et la forme des fragments produits.

Deux milieux ont été utilisés :

- *l'éthanol* :
utilisé pour isoler les effets hydrodynamiques des effets physicochimiques;
- *une solution aqueuse saturée* :
proche du milieu rencontré dans un cristalliseur réel en continu.

9.1 CONCEPTION DES CUVES AGITÉES

Deux cuves agitées ont été utilisées pendant cette étude, un réacteur TGC (Tube de Guidage à Contrepales ou "*draft tube baffle*") pour tous les essais de fragmentation et un réservoir pour la préparation de la solution saturée.

9.1.1 Cuve agitée pour les essais de fragmentation

Nous avons utilisé une cuve (figure 9.1) en verre de 2,8l de volume utile construit suivant nos plans par la société Verre et Science, Lyon, France. La régulation de la température est effectuée par circulation de glycol dans la double paroi, reliée à un bain thermostaté (Lauda RC6 de 4,6l; gamme de température de -30 à 150°C). Le couvercle de la cuve est en Dural et il porte un ensemble de contrepales, le tube de guidage et des fixations pour les sondes de turbidité, température et conductivité électrique. L'agitateur est en Téflon avec une tige en acier inoxydable pour assurer la rigidité de l'ensemble. Il possède quatre pales d'un diamètre de 44mm et inclinés à 45°. Le moteur d'agitation (Bioblock 94358 électronique) a une vitesse variable comprise entre 0 et 2000 tr/min. La vitesse d'agitation est contrôlée précisément à l'aide d'un affichage numérique monté sur le moteur.

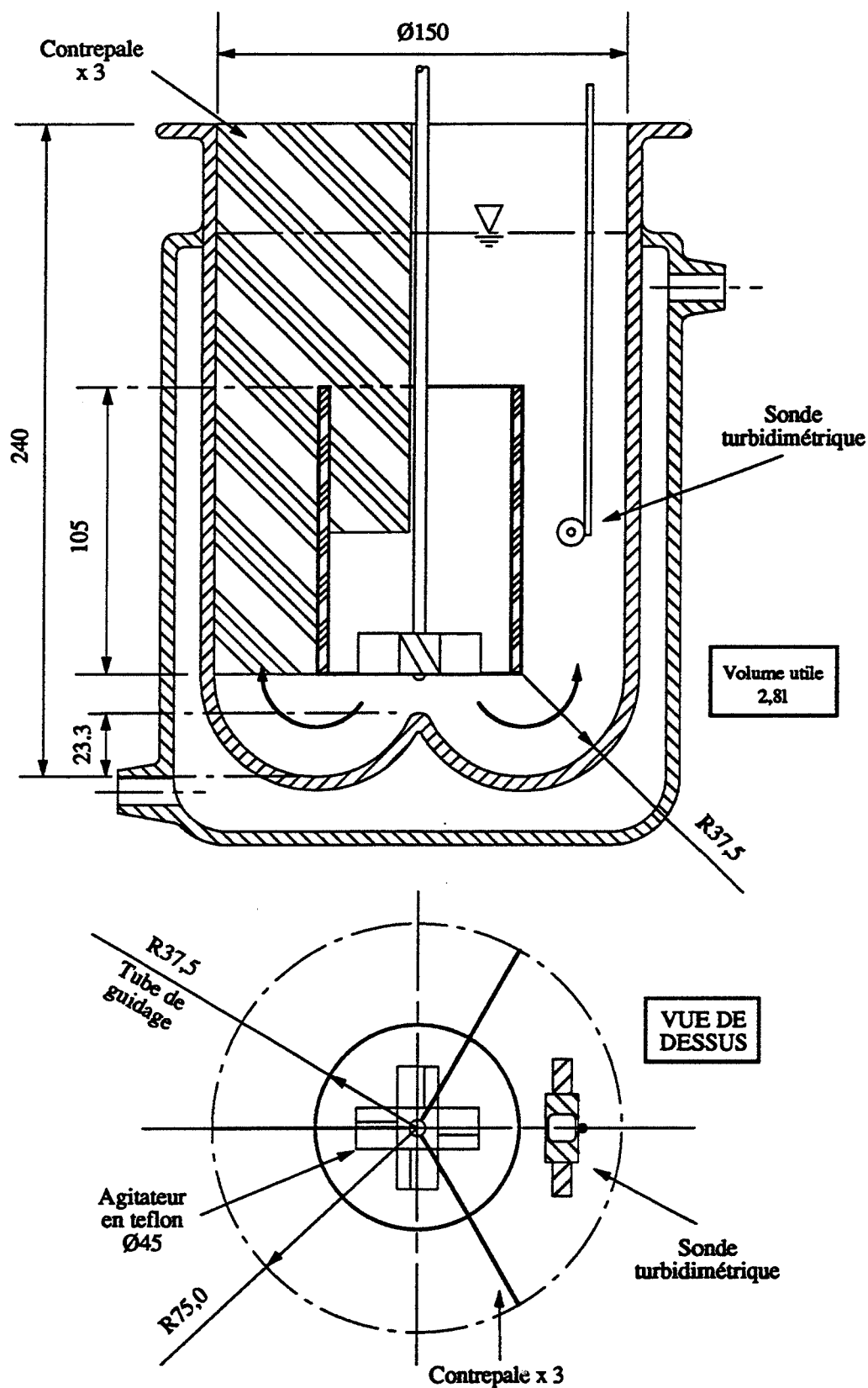


Figure 9.1 : Schéma de la cuve TGC, utilisée pour les expériences de fragmentation des cristaux.

Anfin d'obtenir une suspension parfaitement agitée et homogène, la cuve (diamètre 150mm, voir la figure 9.1) a été équipée d'un fond profilé, d'un tube de guidage ("*draft tube*", diamètre 75mm, hauteur 100mm) et de trois contrepales collées sur les parois du tube de guidage. L'encombrement de la sonde turbidimétrique impose un diamètre maximal pour le tube de guidage, ce qui ne permet d'avoir l'égalité des aires A_{ANN} et A_{TE} souhaitée a priori (voir la partie 8.1). Dans cette étude, le rapport A_{ANN} / A_{TE} est donc fixé à 4.

Cette installation nous a permis d'utiliser une vitesse d'agitation comprise entre 800 et 1300tr/min. Quand la vitesse est inférieure à 800tr/min, la suspension n'est pas très bien mélangée et la plupart des cristaux parents restent au fond. Quand la vitesse est supérieure à 1300tr/min, la formation d'un vortex a lieu à la surface du liquide; celui-ci conduit à la dispersion de petites bulles d'air dans la cuve (les bulles peuvent contribuer au signal de turbidité).

9.1.2 Réservoir de préparation pour la solution saturée

Pour les essais réalisés en solution saturée, il a été nécessaire de trouver une méthode de préparation de la solution. Ainsi nous avons employé une deuxième cuve (volume utile de 2,8l). Elle possède une double enveloppe permettant la régulation de la température. Le fond est plat, elle est exempte de contrepales et possède un couvercle simple en Dural. Le moteur d'agitateur (Bioblock 94349) utilisé possède une vitesse d'agitation variable comprise entre 0 à 500 tr/min. L'agitateur utilisé est une hélice marine à trois pales en acier inoxydable avec un diamètre égal à 60 mm.

9.2 MESURES GRANULOMÉTRIQUES

Nous avons utilisé deux méthodes de mesure granulométrique : le turbidimètre *in situ* et un granulomètre optique commercial (utilisant la diffraction d'un faisceau laser couplée à la diffusion d'une lumière blanche polarisée). La caractérisation de la distribution granulométrique par le granulomètre optique commercial a rendu nécessaire un prélèvement et une préparation des échantillons.

9.2.1 Mesure de turbidité

Le diamètre des germes pendant la cristallisation s'étend du domaine submicronique au domaine micronique. Le suivi de ce processus de germination nécessite un échantillonnage constant. Dans ce but, nous avons réalisé une sonde de turbidité permettant d'étudier *in situ* la répartition granulométrique de fines particules. Cet instrument est associé à un logiciel d'acquisition (fonctionnant sur micro-ordinateur) capable de calculer l'absorbance d'une solution limpide ou le spectre de turbidité (pseudoabsorbance) d'une suspension de particules.

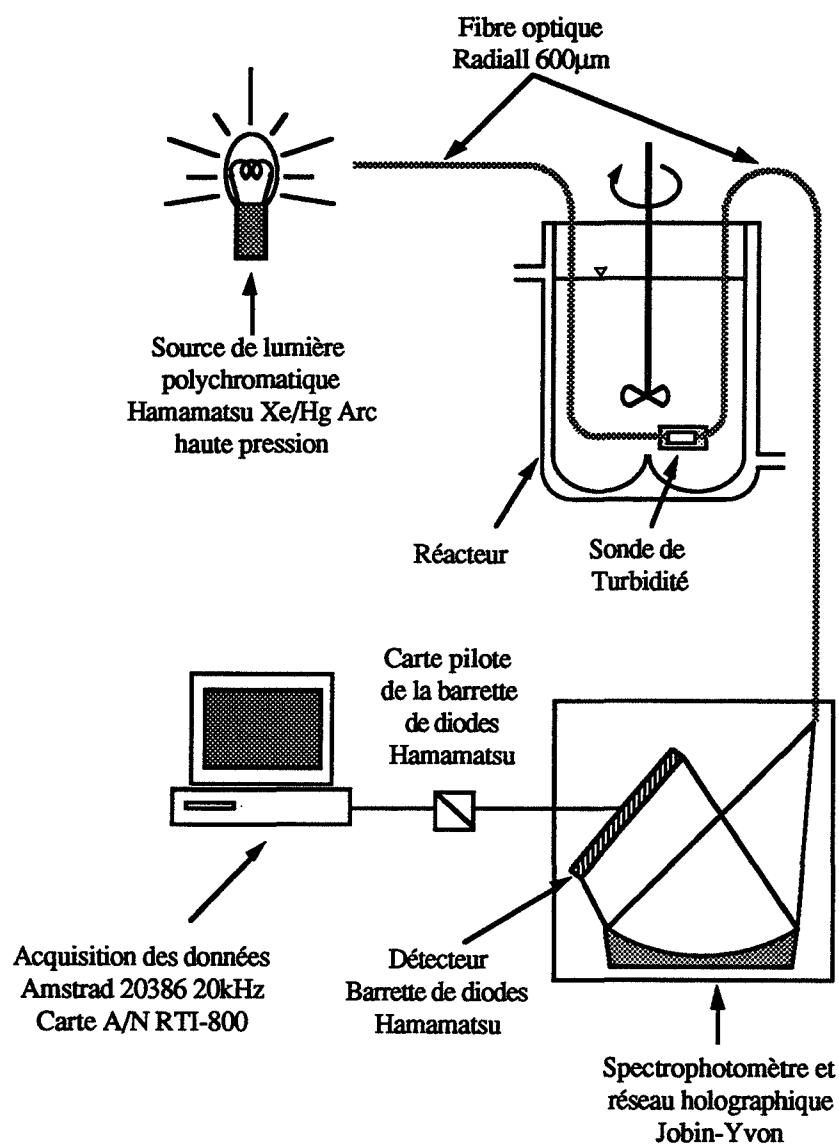


Figure 9.2 : Configuration du spectrophotomètre

Le principe est fondé sur l'affaiblissement de l'intensité de la lumière à différentes longueurs d'onde lors du passage de particules (voir le chapitre deux). Une fibre optique en silice de diamètre de cœur 600 μm (Radiall) guide une lumière polychromatique vers la sonde qui se trouve dans le réacteur. Une deuxième fibre guide la lumière de la sonde vers le spectromètre (voir la figure 9.2).

La lumière est dispersée dans le spectromètre à l'aide d'un réseau holographique, puis atteint un détecteur (une barrette des photodiodes) qui mesure l'intensité transmise aux différentes longueurs d'onde, permettant le calcul de l'absorbance ou de la turbidité en fonction de la longueur d'onde. Grâce aux dimensions réduites de la sonde et aux fibres optiques, on peut effectuer des mesures granulométriques *in situ*. La rapidité de l'acquisition des spectres permet de suivre l'évolution de la granulométrie en temps réel.

9.2.1.1 Spectrophotomètre

(a) Description générale

Un spectrophotomètre à réseau holographique de Jobin-Yvon a été utilisé pour mesurer des spectres turbidimétriques. Il est basé sur un système optique fixe : la lumière polychromatique d'une source UV-visible (75W Hamamatsu Xe/Hg arc à haute pression) illumine l'échantillon puis atteint un réseau holographique. Le réseau disperse la lumière en constituants spectraux sur une barrette linéaire de 256 photodiodes (Hamamatsu). Une relation linéaire existe entre la longueur d'onde et la distance linéaire des barrettes à l'axe. Le domaine de travail en longueurs d'onde du spectrophotomètre est de 190-800nm (vérifié et réglé par la lumière monochromatique d'un laser à 632nm).

Le fonctionnement du spectrophotomètre est similaire à celui du spectrophotomètre commercial (Beckman) présenté au chapitre trois.

(b) Intégration de l'intensité de la lumière

Les mesures effectuées avec une photodiode sur la barrette sont l'intégrale de l'intensité de la lumière pendant plusieurs millisecondes et sur une gamme de longueurs d'onde d'environ 2,4nm. Un tel mode de fonctionnement augmente le rapport signal sur bruit mais nécessite la spécification d'un temps d'intégration des photodiodes qui est proportionnel au signal mesuré par chaque diode.

(c) Moyenne des balayages multiples

Un spectre individuel est sensible aux fluctuations de la tension d'alimentation sur la carte pilote de la barrette. De plus, la précision de la carte d'acquisition est de douze bits (ce qui peut introduire des erreurs aux faibles intensités de la lumière, c'est à dire aux fortes valeurs de turbidité). Le rapport signal/bruit peut être augmenté en prenant la moyenne de balayages multiples. Cela est facilité par le temps de mesure rapide d'un spectre entier (< 20ms). Si on fixe le temps de mesure du spectrophotomètre à 2 minutes, plusieurs milliers de balayages sont

effectués.

Remarque :

La combinaison des points (b) et (c) conduit à un spectre mesuré de l'intensité de la lumière qui est bien stable et reproductible, mais avec un temps de mesure de deux minutes.

(d) Saturation des diodes

Les diodes ne peuvent pas recevoir plus de lumière que la limite de saturation. Au delà de cette limite, les diodes ne sont plus sensibles à la lumière. Sur notre dispositif, cette limite a été ramenée à 1V. Le temps d'intégration doit être choisi de façon à donner un spectre qui ne dépasse pas la tension de saturation.

(e) Courant d'obscurité

Un bruit thermique constant (dit "courant d'obscurité") existe sur chaque diode. Pour éviter une mesure erronée de l'intensité de la lumière, un "spectre" est mesuré sans lumière directement après le blanc. Ce spectre est donc soustrait de chaque vrai spectre pour supprimer ce bruit.

9.2.1.2 Sonde de turbidité

La sonde est composée de trois parties (voir figure 9.3) :

- deux connecteurs SMA pour les fibres optiques vissés sur les tubes en acier inoxydable filetés à l'extérieur - un joint en silicone entre les connecteurs et les tubes

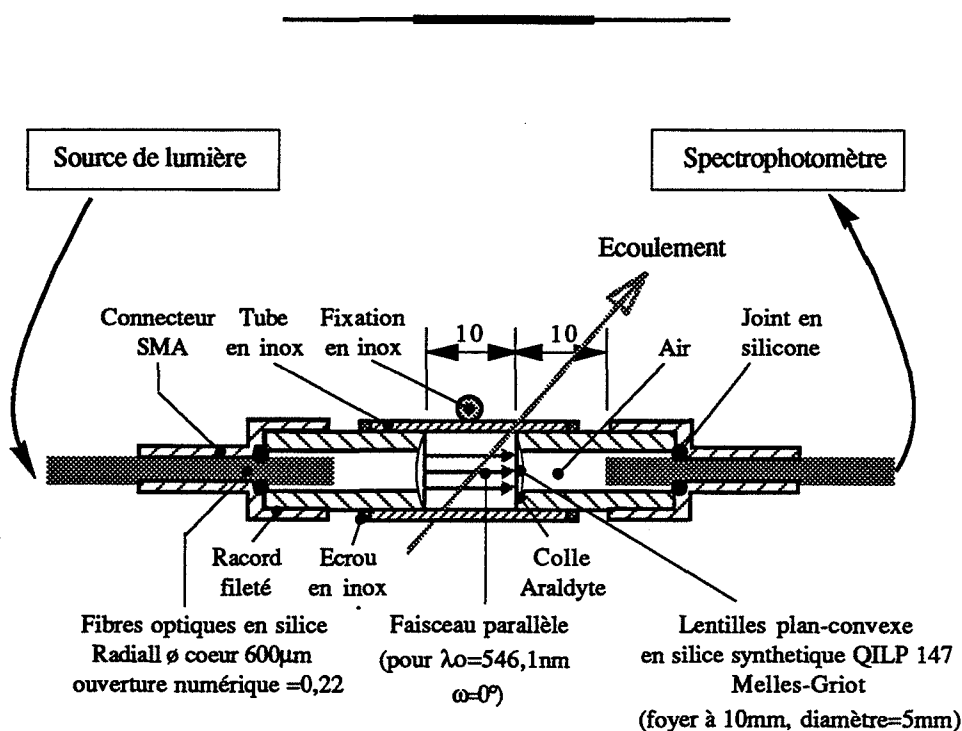


Figure 9.3 : Sonde turbidimétrique in situ à faisceau parallèle

filetés assure l'étanchéité;

- deux lentilles plan-convexes (de focale 10mm) en silice (Melles-Griot QILP 147) collées avec de l'Araldite sur les embouts des tubes filetés;
- un tube en acier inoxydable dans lequel les tubes filetés sont vissés. La suspension passe à travers une fente de 10mm² dans le tube. Le trajet optique est de 10mm. Une tige soudée sur ce tube permet de régler la hauteur de la sonde dans le réacteur.

La sonde est petite et a un coût de revient modique. Elle laisse assez d'espace pour la libre circulation même pour des cristaux de plusieurs millimètres en taille. Les lentilles collimatent le faisceau lumineux pour assurer une bonne mesure de turbidité. Le choix de la silice pour les fibres et pour les lentilles donne une meilleure sensibilité quant à l'intensité de lumière aux longueurs d'onde inférieures à 300nm. Le spectre de turbidité est calculé par la relation (2.32).

En utilisant la sonde turbidimétrique *in situ* couplée avec le logiciel granulométrique PSDCALC.PAS (présenté dans le chapitre quatre), il est possible de déterminer une distribution granulométrique de fines particules. Ceci nous permet d'étudier la formation de petits grains directement en solution. C'est l'originalité de notre technique et ceci nous distingue de la plupart des travaux sur ce sujet, où les auteurs sont obligés de prélever des échantillons, avec les risques d'évolution de l'échantillon et de non-representabilité.

9.2.2 Granulométrie laser

Nos mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre COULTER LS 130. L'appareil est capable de mesurer en un seul essai des particules de diamètre compris entre 0,1 et 900 μm grâce à un principe double [Bott & Hart 1991] :

- *entre 0,1 et 2 μm :*
les particules diffusent une lumière blanche provenant d'une source halogène et polarisée à trois longueurs d'onde : 450, 600 et 900nm. L'intensité de cette lumière diffusée est recueillie par cinq détecteurs centrés autour d'un angle moyen de 90°. La conversion entre l'intensité mesurée par chaque détecteur et la distribution granulométrique des poudres analysées est réalisée par la théorie de Mie. Ce système a été nommé PIDS ("*Polarisation Intensity Differential Scattering*");
- *entre 2 et 900 μm :*
les particules diffractent un faisceau provenant d'un laser solide à l'arséniure de gallium et de longueur d'onde égale à 750nm. L'intensité diffractée est plus importante vers l'avant des particules. La lumière diffractée (préalablement focalisée par deux lentilles de Fourier) est donc recueillie par trois familles de 126 détecteurs (petits, moyens et grands angles) situés autour de la cellule de mesure. La théorie de Fraunhofer permet de traduire les intensités lumineuses enregistrées par chaque détecteur en une courbe granulométrique.

Les deux systèmes optiques (diffusion et diffraction) sont indépendants. Seules les deux cellules de mesure situées l'une au dessus de l'autre sont reliées par un conduit dans lequel les particules circulent grâce à une pompe dont le débit maximum est de 16l/min. Les calculs sont faits sur la moyenne des mesures effectuées et préalablement choisie par l'opérateur. Quant aux résultats, ils sont regroupés sur une seule courbe granulométrique.

Nous avons travaillé avec de l'éthanol comme liquide vecteur. De plus afin de détruire les agglomérats existants ou pour en empêcher leur éventuelle formation, nous avons employé le générateur d'ultrasons incorporé à l'appareil et ce, à des durées diverses. Les échantillons sont tamisés juste avant l'analyse au granulomètre laser, du fait de la gamme d'analyse granulométrique fixe entre 0,1 et 800 μ m du granulomètre.

9.2.3 Préparation des échantillons pour les analyses granulométriques

Plusieurs mesures de caractérisation de l'état de la phase en suspension n'ont pas pu être réalisées in situ (granulométrie laser, microscopie). Il a donc été nécessaire de prélever des échantillons. Trois problèmes particuliers se posent :

- où et quand prélever les échantillons?
- comment les conserver?
- comment les préparer pour la mesure?

Il est difficile de prélever des échantillons pendant une expérience sans modifier fortement la suspension [Franke 1992, MacTaggart & coll 1993]. Nous avons donc préféré prélever une certaine quantité de cristaux après la fin de l'essai. Le mode opératoire a été le suivant :

- arrêt de l'essai et arrêt de l'agitation;
- attente de 10min pour que l'écoulement de suspension baisse et que la plupart des cristaux se trouvent sédimentés au fond du réacteur;
- séparation liquide-solide - utilisation d'un système avec une pompe, des tuyaux en plastique et un filtre de 50 μ m pour évacuer la majeure partie du liquide;
- prélèvement de l'échantillon par spatule dans le liquide résiduel au fond de la cuve;
- conservation des cristaux dans l'éthanol, pour empêcher toute modification granulométrique (par exemple, dissolution et croissance).

L'utilisation du granulomètre ou du microscope nécessite d'effectuer un tamisage (à 500 ou 800 μ m) pour séparer les cristaux parents des fines particules. La microscopie électronique exige un séchage que nous avons réalisé à l'air avec un sèche-cheveux non chauffant. Pendant ce processus, plusieurs sources d'erreur sont possibles, comme par exemple :

- un mauvais prélèvement, c'est à dire non représentatif de la distribution

Température (°C)	Concentration à saturation (g/100ml)
10	9,2
20	11,2
30	12,9

Tableau 9.1 : *Concentration à saturation du sulfate de potassium dans l'eau en fonction de la température d'après*
[Perry & Green 1984]

granulométrie de l'échantillon. Ce problème est presque impossible à éviter et peut introduire des erreurs aléatoires (voir la partie 8.1.4). Le mode opératoire peut exacerber ce problème par exemple : l'usage d'un filtre de 50µm pour vider la cuve a effectivement enlevé systématiquement une grande partie des fines particules toujours en suspension;

- le changement de fluide (par exemple, solution aqueuse → éthanol);
- la modification de l'état des cristaux par le séchage.

9.3 MESURES COMPLÉMENTAIRES

9.3.1 Mesure de la conductivité électrique

9.3.1.1 *Rappels théoriques*

La conductance électrique est la mesure de l'aptitude d'un corps de géométrie définie à conduire le courant électrique. Ce phénomène correspond au mouvement de porteurs chargés libres, qui constituent le courant électrique. Dans notre cas les porteurs chargés libres sont les ions de sulfate et potassium dissous dans la solution.

La conductance d'un objet est directement proportionnelle à la surface A_{cell} de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l_{cell} , elle est donnée par la relation :

$$\gamma' = \gamma \frac{A_{\text{cell}}}{l_{\text{cell}}} = \gamma \cdot k_{\text{cell}} \quad (9.1)$$

Pour la mesure de la conductivité nous employons une sonde constituée de deux électrodes en platine, dont la surface A_{cell} est définie et la longueur l_{cell} est fixée. Connaissant la constante de cellule k_{cell} , il est possible de calculer la conductivité d'un électrolyte quelconque, en mesurant la conductance de celui-ci. Du fait d'une polarisation liée à l'électrolyse, qui modifie fortement les résultats, il est indispensable d'effectuer la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée afin d'éliminer ces effets.

9.3.1.2 Corrélation conductivité - saturation

Nous avons utilisé un conductimètre CD 810 de Tacussel équipé avec une sonde Tacussel XE 153/23. Un logiciel MANIP.PAS (voir la partie 9.4.1) permet de faire l'acquisition des données de conductivité.

Avant tout, la courbe de conductivité en fonction de la concentration a été tracée pour trois températures différentes : 10°C, 20°C et 30°C (voir la figure 9.4). La concentration de saturation correspond à la situation où les cristaux ne peuvent plus se dissoudre et restent au fond.

Les essais ont eu lieu dans le réservoir de préparation de solution saturée, agité à 400tr/min et à une température stable. Pour dissoudre le sulfate de potassium, des lots de 10g ont été ajoutés. Après chaque ajout, nous avons attendu la stabilisation de la conductivité avant d'effectuer la prochaine addition. Près de la concentration de saturation, des quantités réduites ont été

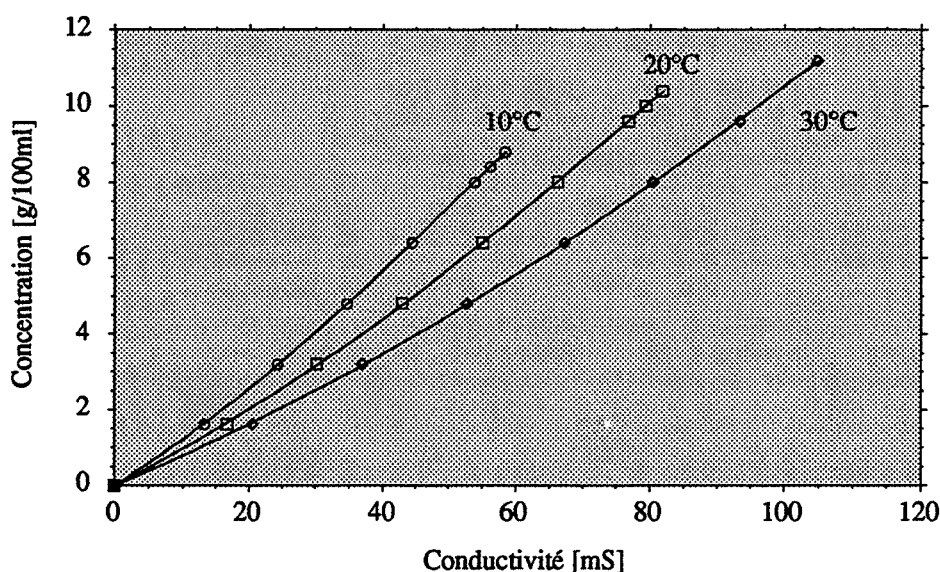


Figure 9.4 : Etalonnage de la sonde : conductivité en fonction de la concentration et de la température.

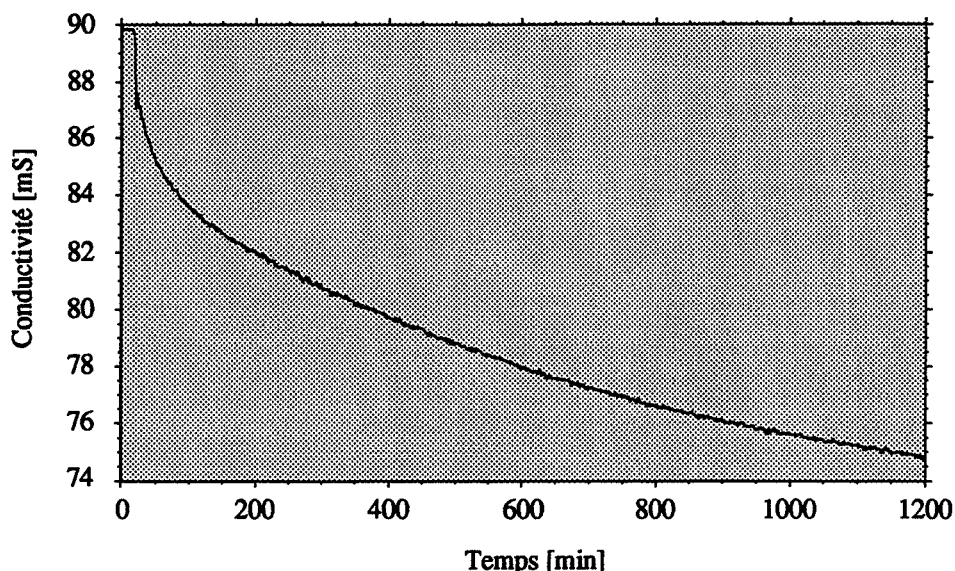


Figure 9.5 : Evolution de la conductivité en fonction du temps pendant un essai de fragmentation

($D_{p0} = [1000-2000\mu m]$, $m_{T0} = 150g$, $N_a = 1300tr/min$).

ajoutées. Le temps de dissolution devenant très élevé, les concentrations à saturation estimées ont toujours été inférieures à celles de [Perry & Green 1984] (voir tableau 9.1). Pour cette raison, on se servira plutôt des valeurs du tableau 9.1 qui contient la concentration de saturation exacte.

9.3.1.3 Evolution de la conductivité lors des essais de fragmentation des cristaux en milieu aqueux

Les essais de fragmentation sont effectués en utilisant le mode opératoire décrit dans la partie 10.3. [Masy 1991] a utilisé la conductivité pour suivre le niveau de sursaturation d'une solution de sulfate de potassium contenant des petits cristaux ($< 10\mu m$) en suspension. Il a obtenu des résultats cohérents parce que la poudre n'a pas interféré avec la mesure de conductivité.

Lors de nos essais de fragmentation de cristaux de $[1000-2000\mu m]$ dans une solution saturée, la valeur de la conductivité a fortement diminué après l'introduction des cristaux parents dans la solution (voir la figure 9.5). Deux phénomènes ont été identifiés lors du passage des cristaux entre les électrodes :

- modification du mouvement des porteurs de charges libres entre les deux électrodes. Cette modification n'est pas constante : elle dépend de la taille et du nombre de particules. Une comparaison entre l'évolution de la conductivité et de la turbidité en fonction du temps ne montre pas une bonne correspondance. A la fin de l'essai, quand

l'agitation est arrêtée, la conductivité remonte jusqu'à sa valeur initiale.

- une forte usure des électrodes platinées par les cristaux qui rayent sa surface.

Nous avons donc utilisé la mesure de conductivité comme un contrôle de l'état relatif de la solution saturée pendant sa préparation, mais pas comme témoin lors des essais de fragmentation.

9.3.2 Microscopie

La microscopie électronique nous permet d'étudier la taille, la forme et l'état de surface des cristaux. Les informations du microscope électronique sont très détaillées, notamment en ce qui concerne les agglomérats d'environ 1 μm . Le microscope électronique utilisé est un TRACOR ICM 840. L'usage de cet appareil exige que les échantillons soient totalement secs.

9.3.3 Sonde de température

L'utilisation d'un capteur de température à semiconducteur de type LM 35 permet le contrôle permanent de la température dans le réacteur. Il est relié à la carte d'acquisition. Le logiciel d'acquisition affiche la valeur de la température en fonction du temps et la stocke dans un fichier séparé. Un traitement du signal comme celui de la conductivité est effectué.

9.4 ACQUISITION DE DONNÉES

L'acquisition des données (signal de photodiode, température, conductivité et spectre de l'intensité lumineuse) est effectuée par la carte d'Analog Devices RTI-800 placée dans un micro-ordinateur Amstrad 20386/20MHz (compatible PC). Un logiciel existe, MANIP.PAS, écrit en Turbo Pascal 7.0 et qui fonctionne sous MS-DOS pour l'acquisition et le traitement des signaux.

9.4.1 Description de l'acquisition

Chaque signal de mesure est ramené à une tension comprise entre 0 et 1V. Le signal est converti en une valeur numérique comprise entre 0 et 4095 (c'est à dire sur douze bits) par la carte d'acquisition. Chaque signal de mesure est relié à un canal séparé.

Pour les mesures simples (photodiode, température, conductivité) un signal analogique existe en continu et peut être accessible par un simple changement de canal de la carte. Pour le spectrophotomètre cependant, une synchronisation complexe entre la carte d'acquisition et la carte pilote de la barrette de photodiodes est nécessaire. Il exige même l'usage de commandes d'assembleur CLI et STI pour suspendre toutes les interruptions de BIOS de l'ordinateur (l'horloge y compris) qui ont été des sources d'interférence sur le signal pendant l'acquisition.

De cette façon, il est possible d'atteindre une vitesse d'acquisition de spectre de 17KHz c'est à dire moins de 10ms pour 256 longueurs d'onde.

Normalement, au cours d'une expérience, une seule mesure de chaque paramètre est exigée pendant une certaine période de temps, par exemple toutes les deux minutes. Pour augmenter le rapport signal/bruit, nous avons implémenté une acquisition en continu qui conduit à une valeur moyenne pour chaque signal au bout de la période spécifiée. De cette façon, plusieurs milliers de spectres et autres mesures sont utilisées pour obtenir chaque valeur moyenne.

9.4.2 Description du logiciel

Le logiciel a été conçu pour le suivi des expériences dans la cuve agitée. Il permet à l'utilisateur d'accéder au spectrophotomètre, et à d'autres mesures simples (température etc) en temps réel. Un tel logiciel améliore la reproductibilité de chaque expérience en utilisant toujours le même protocole de mesure.

Le logiciel peut être divisé en plusieurs blocs :

- une interface utilisateur pour définir les paramètres de l'expérience, c'est à dire la cadence d'acquisition, le numéro de l'expérience etc.
- des fonctions de base pour piloter la carte d'acquisition;
- des fonctions supérieures d'acquisition et de traitement pour chaque type de mesure, c'est à dire le choix du canal, l'amplification du signal, et le calcul ultérieur (par exemple le calcul de la turbidité ou de la concentration);
- la recherche automatique du temps d'intégration optimal pour la barrette de photodiodes conduite selon un algorithme de dichotomie (une consigne de 0,95V étant spécifiée pour la valeur maximale du blanc);
- l'affichage des mesures : conductivité, température, concentration, photodiode et turbidité sur des photodiodes choisies en fonction du temps; des spectres de l'intensité lumineuse et de la turbidité en fonction de la longueur d'onde;
- l'enregistrement des données sur le disque dur.

Comme l'interruption de l'horloge interne (c'est à dire celle du DOS) doit être suspendue pendant l'acquisition des spectres, le temps est donné par l'horloge de sauvegarde (qui fonctionne sur piles), celle-ci n'est pas perturbée par la manipulation des interruptions. L'acquisition des spectres est de loin la plus gourmande en temps d'acquisition et se fait sans arrêt pour en obtenir un nombre maximal pendant un temps fixe. Pour éviter le blocage total de l'ordinateur pendant l'acquisition des spectres, cette acquisition est divisée en plusieurs "paquets". Chaque paquet est constitué d'une cinquantaine de spectres pendant laquelle les interruptions sont bloquées. A la suite de chaque paquet, les interruptions sont réinstallées et l'ordinateur peut faire d'autres mesures/opérations (affichage, enregistrement, clavier).

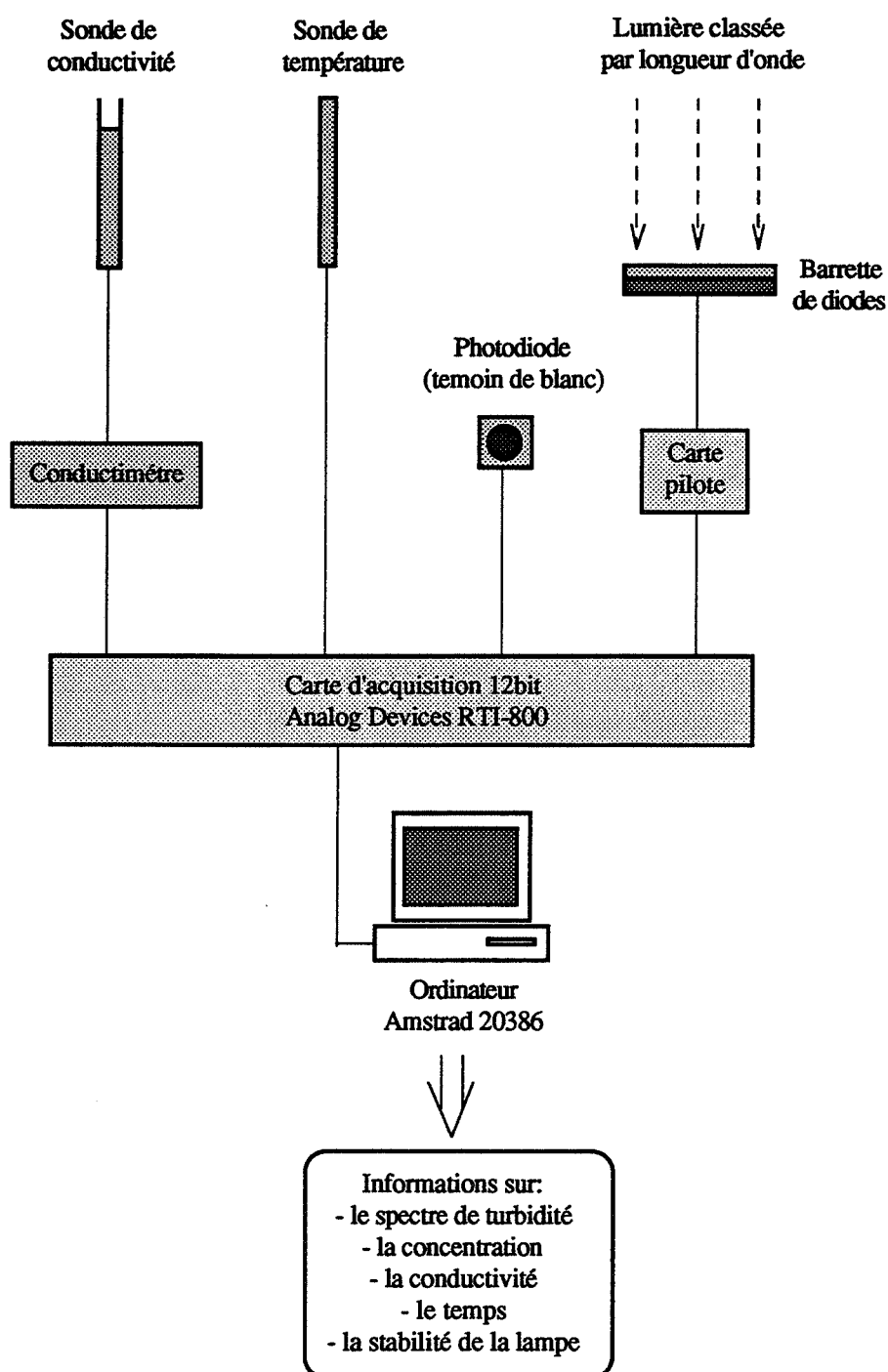


Figure 9.6 : Schéma d'acquisition de données

Lors du lancement du logiciel, l'utilisateur peut régler certains paramètres de l'expérience, par exemple, le temps d'intégration. Si une recherche automatique du temps d'intégration optimal est spécifiée, le logiciel tente de trouver un spectre d'intensité dont la valeur maximale est proche de la valeur de saturation des photodiodes (1V). Le temps trouvé est implémenté pendant toute la durée de l'expérience. La carte d'acquisition est alors réinitialisée. Les mesures des spectres blancs et du courant d'obscurité doivent être effectuées avant le début de chaque expérience.

Les fichiers binaires obtenus après chaque expérience sont traités par un deuxième logiciel FILECONV.PAS pour obtenir des fichiers ASCII, lisibles par des tableurs etc. Ce logiciel de traitement peut effectuer des moyennes sur plusieurs longueurs d'onde pour obtenir les spectres à 128 ou 64 points. Il est le plus souvent utilisé pour extraire des valeurs de turbidité à plusieurs longueurs d'onde précises en fonction du temps ou pour des spectres entiers, à plusieurs temps fixes pendant une expérience.

Il est prévu dans l'avenir d'ajouter au logiciel d'acquisition la possibilité de suivre en temps réel l'évolution de la distribution granulométrique de la suspension à partir des mesures de turbidité.

9.5 PRODUITS UTILISÉS

Le tableau 9.2 montre en résumé les produits utilisés au cours de l'étude de fragmentation et leur propriétés physiques sont présentées dans le tableau 9.3.

9.5.1 Solide

Dans le domaine de la cristallisation en suspension, le sulfate de potassium est un "solide modèle" : sa structure cristalline et ses propriétés physiques ont été déjà étudiées intensivement. Dans notre laboratoire, [Masy 1991a] a étudié l'agglomération du sulfate de potassium dans divers milieux à l'aide d'une sonde turbidimétrique. D'autres équipes ont observé le comportement des cristaux de sulfate de potassium dans les cristallisoirs et surtout lors de la germination secondaire (Jones UCL Londres). Malheureusement, les propriétés optiques ne sont pas aussi bien connues, en particulier l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (voir le chapitre quatre).

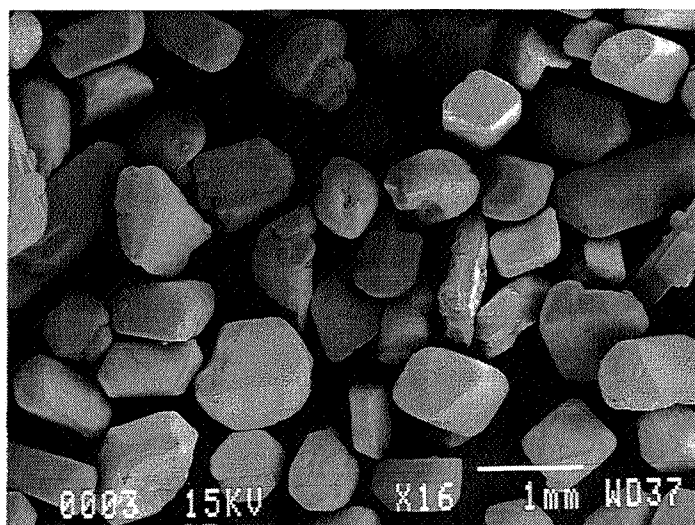
Nous avons travaillé avec deux échantillons de sulfate de potassium, ceux de "Rectapur" et de "Sigma". Le sulfate de potassium "Rectapur" a été utilisé en grandes quantités pour la préparation de la solution saturée. Il est moins cher que le produit "Sigma", mais il n'est pas très bien caractérisé quant à la forme des cristaux et à la distribution granulométrique. Nous avons donc utilisé le produit "Sigma" pour les cristaux parents. Pour la préparation, nous avons classé les cristaux dans trois domaines de taille : inférieure à 500 μ m, entre 500 et 1000 μ m et entre 1000 et 2000 μ m.

Description	Produit	Compagnie
Préparation de la solution saturée	Sulfate de potassium RECTAPUR (99% pureté)	Prolabo - Rhone Poulenc Paris FRANCE
Cristaux parents	Sulfate de potassium SIGMA (99,6% pureté) Tamisé en trois tranches granulométriques différentes	SIGMA Chemical Co St Louis USA
Milieu non-solvant	Ethanol anhydre CODEX (99,9% pureté)	Gruppo Montedison Milano ITALIE
Milieu solvant	Eau pure (filtrée < 0,2µm)	Milli-Q

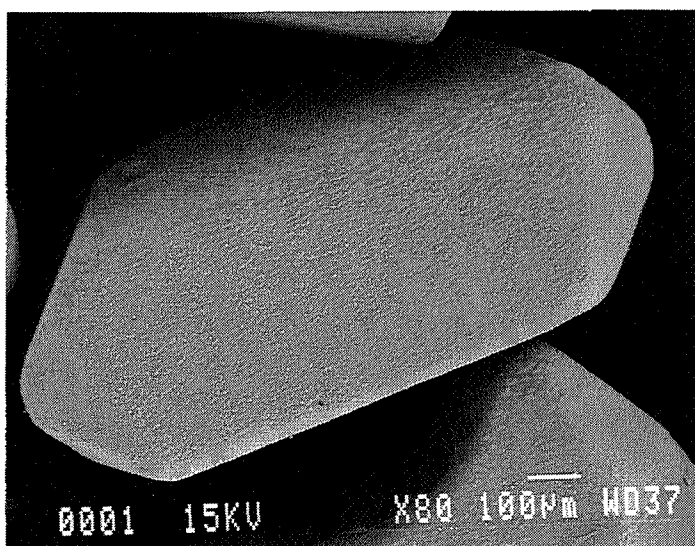
Tableau 9.2 : Produits utilisés pendant l'étude de fragmentation.

Produit	ρ à 20°C [g.cm ⁻³]	μ à 20°C [cp]
Sulfate de potassium (solide)	2,7	-
Ethanol (liquide pur)	0,79	1,2
Eau (liquide pur)	1,0	1,13

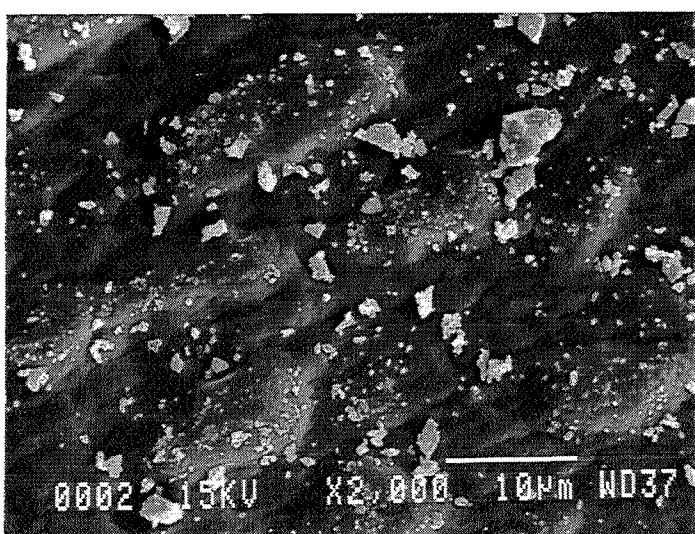
Tableau 9.3 : Produits utilisés pendant l'étude de fragmentation.



(a) x16 (vue d'ensemble des grains)



(b) x80 (vue d'un seul grain)



(c) x2000 (vue de la surface du grain fig. (b))

Figure 9.7 : Micro-photographies des cristaux parents de sulfate de potassium [500-1000µm].

La figure 9.7 montre des microphotographies des cristaux de [500-1000 μ m]. Le tamisage se fait à la main avec des tamis d'analyse (Haver & Boecker). Il est possible d'observer une certaine homogénéité dans la forme et la géométrie de ces cristaux.

9.5.2 Milieu non-solvant

L'éthanol pur (99,9%) empêche de se produire tous les phénomènes liés à la dissolution et à la croissance des cristaux de sulfate de potassium. Cependant, il est possible que l'éthanol absorbe une petite quantité de vapeur d'eau atmosphérique au cours de chaque essai de fragmentation; néanmoins la dissolution des cristaux est négligeable.

9.5.3 Milieu solvant

Nous nous sommes procurés de l'eau provenant d'un appareillage millipore d'une qualité réactive. L'eau est traitée par plusieurs méthodes : charbon actif, osmose inverse, ultra filtration (< 0,2 μ m) et échangeur d'ions. Les impuretés solides sont négligeables.

*Études
Expérimentales*

**ÉTUDE TURBIDIMÉTRIQUE DE L'EFFICACITÉ
DU MÉLANGE DANS LA CUVE AGITÉE**

**Homogénéisation des suspensions
Uniformité des suspensions**

**ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION
DANS L'ÉTHANOL**

**Evolution de la turbidité des suspensions de
grains [500 - 1000 μ m] dans l'éthanol**

**Evolution de la turbidité des suspensions de
grains [1000-2000 μ m] dans l'éthanol**

Influence de la masse des cristaux parents

Influence de la vitesse d'agitation

Influence de la taille des cristaux parents

**ÉTUDE DE FRAGMENTATION
EN SOLUTION AQUEUSE**

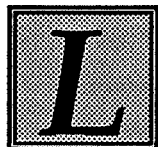
Protocole opératoire de préparation d'une solution aqueuse saturée

Reproductibilité

Influence de la vitesse d'agitation

Influence de la masse des cristaux parents

RÉSUMÉ



Le but principal de cette étude expérimentale est la caractérisation de la germination secondaire des cristaux de sulfate de potassium. Nous avons d'abord effectué des essais de fragmentation des cristaux mis en suspension dans l'éthanol - son utilisation isole les effets purement hydrodynamiques des autres interactions complexes (dissolution, agglomération, etc.). Cette étude est ensuite étendue à une solution aqueuse (un milieu plus proche de celui trouvé dans un cristalliseur). Nous nous sommes concentrés sur trois paramètres influençant la fragmentation : la masse (ou le nombre) et taille des cristaux parents, et la vitesse d'agitation. Notre intérêt porte surtout sur la production des fines particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$ qui peuvent se comporter comme des germes secondaires dans un cristalliseur industriel.

L'usage d'une sonde turbidimétrique *in situ* (voir le chapitre neuf) dans ce type d'étude est nouveau, surtout pour le suivi de la production des germes (voir la partie 8.4).

Des analyses ultérieures avec le granulomètre laser et le microscope électronique à balayage ont été réalisées après les expériences de fragmentation sur les échantillons conservés dans l'éthanol. Pour mettre au point le montage expérimental global (sonde turbidimétrique, acquisition des données, cuve agitée à tuyau d'écoulement), une étude hydrodynamique préliminaire a été effectuée, c'est à dire une mesure du temps de mélange et l'uniformité de la suspension des particules.

10.1 ÉTUDE TURBIDIMÉTRIQUE DE L'EFFICACITÉ DU MÉLANGE DANS LA CUVE AGITÉE

L'homogénéité et l'homogénéisation du milieu dans un cristalliseur ont été étudiées sous trois aspects expérimentaux :

- la dispersion de la phase liquide - étudiée par l'injection d'un colorant rouge, la safranine;
- la distribution des fines (germes) - étudiée par l'injection d'une suspension de particules fines (alumine de taille $0,3\mu\text{m}$ dans l'eau);
- la distribution des grosses particules (cristaux parents) - simulée par l'introduction des billes en verre dans le réacteur rempli d'eau.

10.1.1 Homogénéisation des suspensions

Nous avons voulu caractériser par turbidimétrie la mise en suspension d'un échantillon pulvérulent injecté en un temps très court en un point du cristalliseur au moyen de deux types de traceur : grains d'alumine de diamètre $0,3\mu\text{m}$ (200g/l d'eau; masse volumique $3,94\text{ g/cm}^3$) et un colorant rouge (safranine à $0,25\%$ volumique en eau). Dans chaque cas, la turbidité enregistrée est proportionnelle à la concentration du traceur pour les mélanges dilués.

On a injecté 1ml de chaque traceur par pipette automatique dans l'eau pure parfaitement limpide. Le point d'injection est sur la surface du liquide au milieu de la zone annulaire du tube de guidage et dans un compartiment autre que celui qui contient la sonde. La sonde a été placée à sa position habituelle à mi-hauteur du tube de guidage.

10.1.1.1 Evolution de la turbidité au cours du mélange

Sur la figure 10.1, on peut observer les évolutions de la turbidité (longueur d'onde : 502nm) au cours du temps pour les deux traceurs à une vitesse d'agitation de 200tr/min. A une telle vitesse faible, l'évolution du signal turbidimétrique peut être bien décrite : on note un maximum initial dans le signal, puis quelques oscillations et enfin un palier. On peut noter que la mise en suspension dépend peu du type de traceur.

L'acquisition du spectre d'intensité de la lumière dans chaque cas a été relativement rapide (un spectre par seconde). Pour cette raison, on constate un bruit assez élevé dans l'évolution du signal de turbidité. Cela est dû à un bruit aléatoire dans l'alimentation de la carte pilote des photodiodes. En moyennant le signal pendant une durée plus longue (1 - 2min), ce bruit peut être quasiment éliminé.

10.1.1.2 Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation

Le temps de mélange des particules fines d'alumine (figure 10.2 (a)) dépend de la vitesse d'agitation. En général, la dispersion de ces fines particules a été satisfaisante, sauf à une vitesse très basse de 200tr/min où la puissance de l'agitation n'est pas suffisante pour assurer la mise en suspension complète des particules, ce qui est prouvé par le niveau final, beaucoup plus faible de la turbidité.

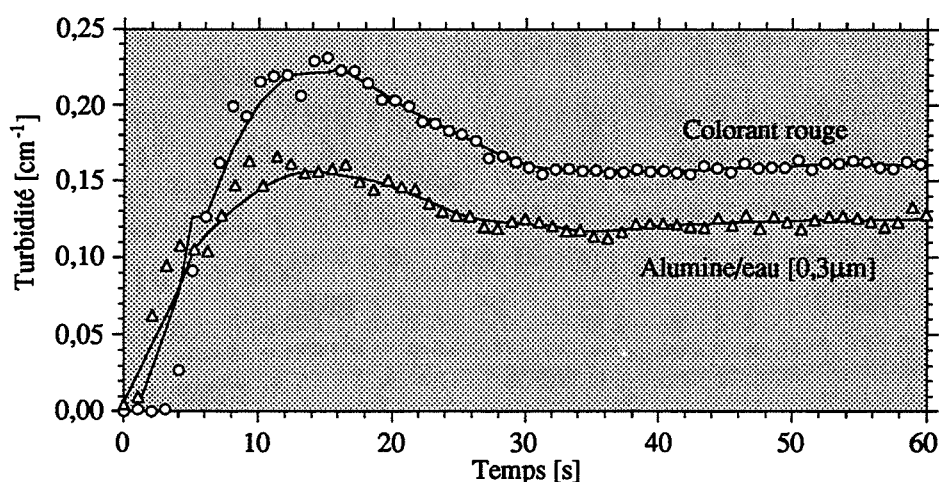


Figure 10.1 : Influence de la nature du traceur injecté sur le temps de mélange. Evolution de la turbidité à 502nm en fonction du temps (volume injecté : 1ml à la surface; vitesse d'agitation : 200tr/min)

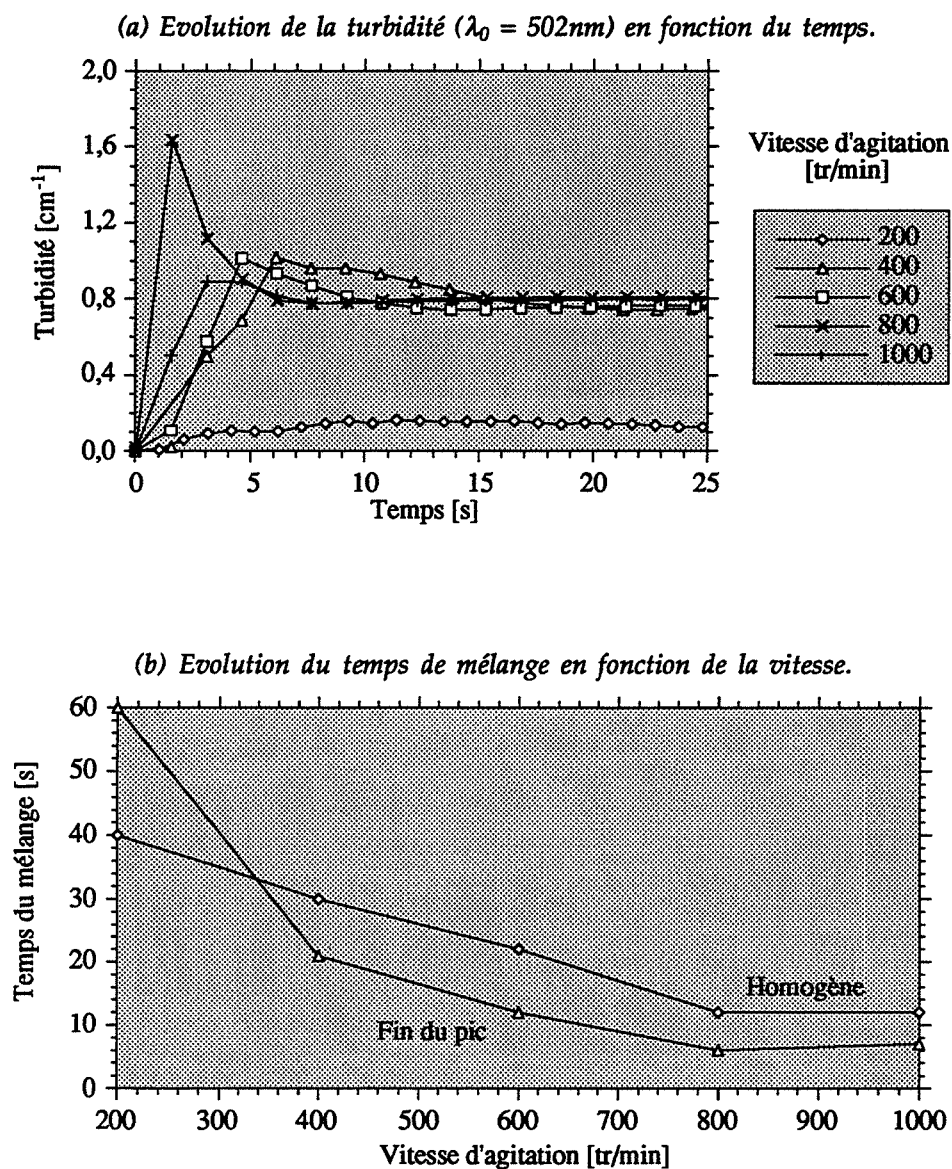


Figure 10.2 : Temps du mélange pour une suspension d'alumine $[0,3\mu\text{m}]$ dans l'eau (volume injecté : 1ml à la surface; capteur à mi-hauteur du tube de guidage).

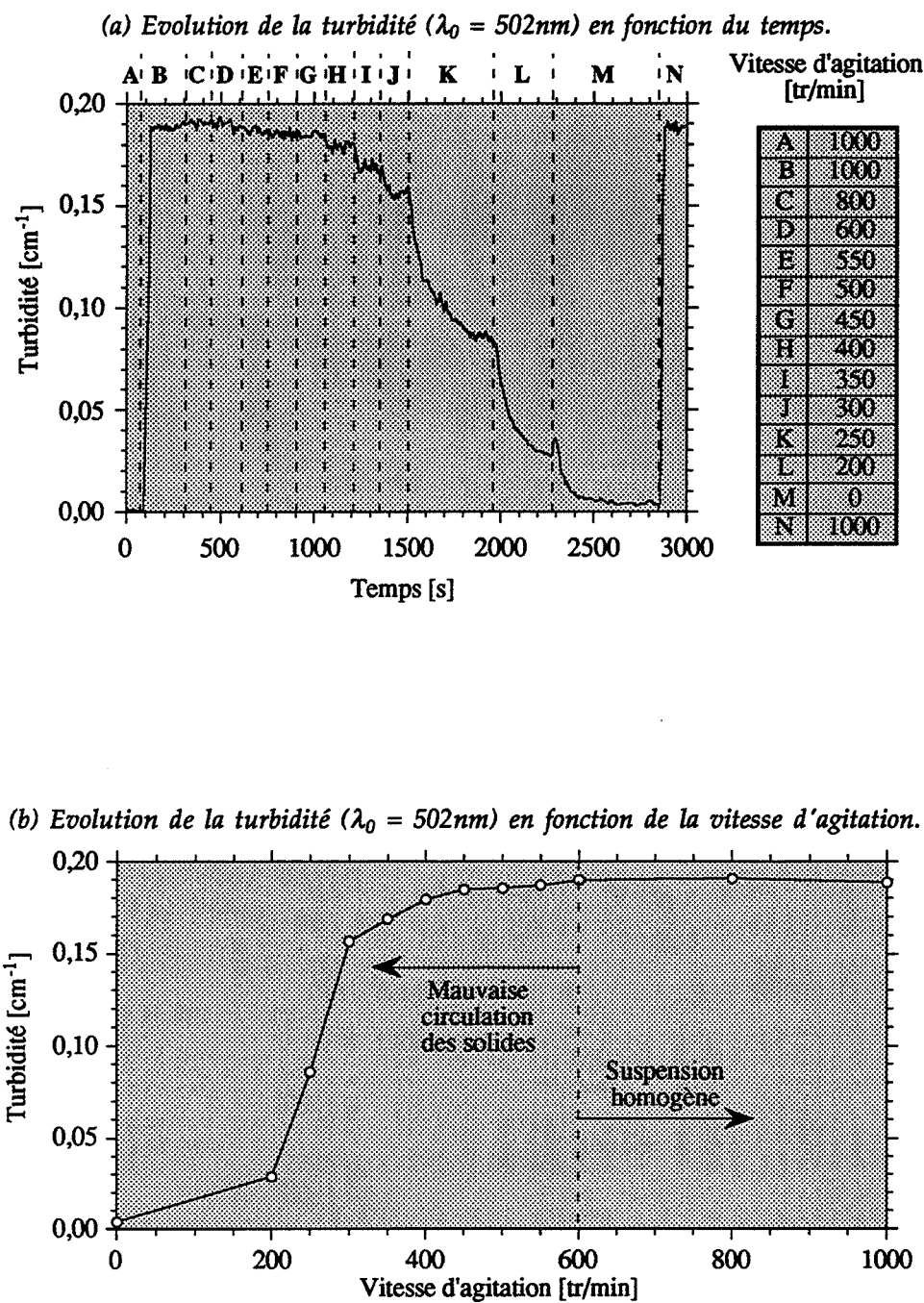


Figure 10.3 : Homogénéité de la suspension de billes en verre [60-80 μm] dans l'eau (5g de billes; hauteur du capteur égale au sommet du tube de guidage).

On constate que la forme de chaque courbe $\tau(t)$ est à peu près la même que celle décrite ci-dessus, mais que la hauteur du pic n'est pas très reproductible, par exemple le maximum mesuré à 800tr/min est très supérieur à celui de 1000tr/min. En effet, le maximum ne dépend que très peu de la vitesse - il est plutôt une fonction du mode d'injection (l'utilisation d'une pipette automatique doit induire des variations de position et de vitesse d'injection).

La définition du temps de mélange est un concept assez imprécis et souvent controversé. On a donc choisi deux définitions de ce temps :

- mesure de la largeur du premier pic (qui doit en fait être proche de la moitié du temps de circulation interne du fluide dans le réacteur);
- mesure du temps pour atteindre l'uniformité globale du fluide, c'est à dire le moment où la concentration devient homogène.

On présente (sur la figure 10.2 (b)) la mesure du temps de mélange pour les deux définitions en fonction de la vitesse d'agitation. Dans chaque cas, il n'y a plus d'évolution du temps de mélange entre 800 et 1000tr/min. Entre 200 et 800tr/min, cependant, les deux mesures du temps de mélange sont des fonctions décroissantes de la vitesse d'agitation.

10.1.2 Uniformité des suspensions

Une des difficultés de la modélisation des cristallisoirs vient de la non-homogénéité des suspensions due en particulier au phénomène de sédimentation; même aux petites tailles (figure 10.3 (a), 200tr/min), la sédimentation des particules peut être très gênante. Pour caractériser l'efficacité du mélange de particules de taille intermédiaire, on place la sonde à la même hauteur que le sommet du tube de guidage. De cette façon, une diminution de la turbidité signifierait qu'un nombre des grains n'a pas franchi le tube de guidage.

Dans la cuve agitée, remplie d'eau et agitée à 1000tr/min, 5g de billes en verre de diamètre entre 60 et 80 μ m ont été introduites à la surface. Après une attente de plusieurs minutes pour assurer un bon mélange de la suspension, la vitesse d'agitation a été graduellement diminuée jusqu'à zéro. Le signal de turbidité à 502nm au cours du temps est présenté sur la figure 10.3 (a). Après chaque diminution de vitesse, on a laissé à la turbidité un certain temps pour se stabiliser. La turbidité moyenne après chaque diminution et stabilisation est présentée sur la figure 10.3 (b) en fonction du temps.

On voit sur la figure 10.3 (b) qu'entre 1000 et 600tr/min le signal turbidimétrique est stable, ce qui signifie que le solide a été bien mis en suspension. Entre 600 et 300tr/min, le signal est légèrement décroissant, mais en dessous de 300tr/min, le signal chute brusquement vers zéro. La vitesse critique d'agitation pour ces billes dans l'eau est donc 600tr/min.

On constate que le signal turbidimétrique ne revient pas à zéro avec l'arrêt total de l'agitation. Cela est dû probablement soit à une petite quantité de fines libérées au début (c'est à dire une sorte d'*initial breeding*) soit à un phénomène de broyage des billes au cours du temps.

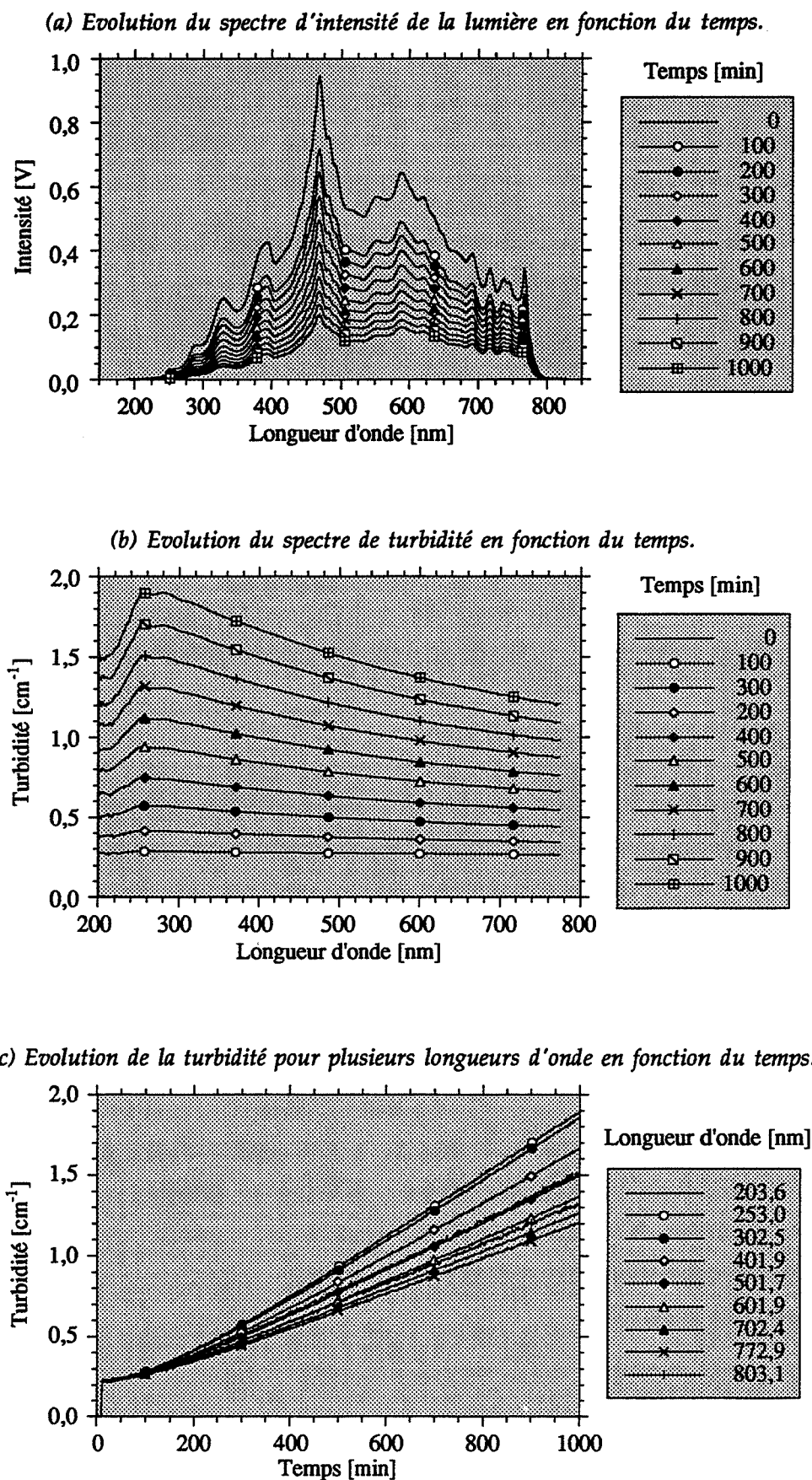


Figure 10.4 : Fragmentation des cristaux de sulfate de potassium dans l'éthanol
($N_a = 1200 \text{ tr/min}$, $m_{T0} = 75 \text{ g}$, $D_{p0} = [500-1000 \mu\text{m}]$).

10.2 ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION DANS L'ÉTHANOL

Nous avons déjà expliqué dans la partie 9.5.1 que le sulfate de potassium nous sert de "solide modèle" du fait de ses propriétés bien connues. En bref, des gros cristaux ("cristaux parents") sont introduits dans un réacteur agité (rempli d'éthanol); pendant un certain temps, ces cristaux sont à la fois broyés et libèrent des petits fragments qui peuvent servir comme centres de germination secondaire dans un cristalliseur industriel. Deux échantillons de cristaux parents sont utilisés : d'une part des grains ayant un diamètre entre $[500\mu\text{m}-1000\mu\text{m}]$ et d'autre part des grains de $[1000-2000\mu\text{m}]$ qui seront également utilisés en solution saturée. Ces granulométries ont été choisies de telle manière que les cristaux parents jouent le rôle d'interférents tels que définis au chapitre trois et perturbent les futurs calculs granulométriques.

Une sonde de température et une photodiode près de la lampe nous servaient de témoins respectifs de l'homogénéité de la température et de la stabilité de la source lumineuse pendant la durée entière de ces expériences. Tous les essais ont été effectués à 20°C .

10.2.1 Evolution de la turbidité des suspensions de grains $[500 - 1000\mu\text{m}]$ dans l'éthanol

Tout d'abord, on présente le calcul des spectres de turbidité obtenus grâce à la sonde turbidimétrique pour les grains de $[500-1000\mu\text{m}]$. Sur les trois premières figures, on présente toujours la même expérience, mais vue de trois façons différentes. La figure 10.4 (a) montre le signal brut du spectrophotomètre, c'est à dire la décroissance du spectre de l'intensité de la lumière au cours de temps. Le spectre d'intensité mesuré est en effet le produit de convolution de l'intensité originale de la lampe et de l'efficacité de transmission des fibres, des lentilles, du milieu, du réseau, et de la barrette de photodiodes. On peut constater que le signal d'intensité en dessous de 250nm et au-dessus de 750nm est presque nul. Grâce à la puissance de la lampe et à une très bonne transmission du système optique, le temps d'intégration de la barrette était toujours environ 10ms , ce qui a assuré un temps de mesure rapide.

Sur la deuxième figure 10.4 (b), le spectre de turbidité correspondant est présenté (calculé à partir de l'équation (2.32) en utilisant le spectre d'intensité mesurée I_0 dans le liquide limpide). On voit qu'au début, le spectre de turbidité est plat (représentatif des grains d'une taille moyenne supérieures à $10\mu\text{m}$). Au cours de l'expérience, on voit l'apparition d'un maximum à autour de 260nm .

La figure 10.4 (c) présente encore la même évolution du spectre mais, cette fois, on la présente en fonction du temps pour neuf longueurs d'onde. Elle montre l'évolution typique pour les courbes $\tau = f(t)$ obtenues pour ces tailles de grains $[500-1000\mu\text{m}]$ dans l'éthanol. Le bruit apparent pour chaque longueur d'onde est dû au passage des gros grains devant la sonde. Ceci a été minimisé par le moyennage d'un grand nombre de spectres (autour de 5000, toutes les

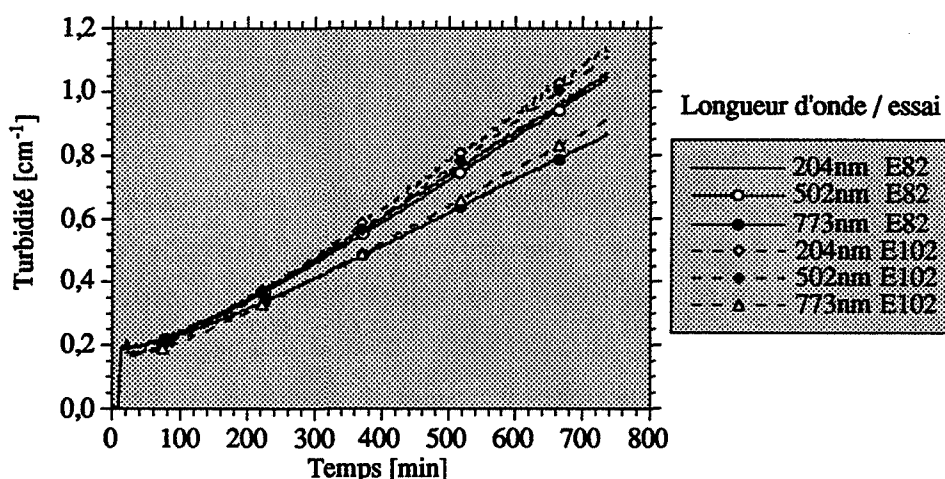


Figure 10.5 : Reproductibilité de l'évolution de la turbidité pour plusieurs longueurs d'onde en fonction du temps
($N_a = 1300 \text{tr/min}$, $m_{T0} = 50 \text{g}$, $D_{p0} = [500-1000 \mu\text{m}]$).

deux minutes). Nous pouvons distinguer deux zones différentes :

- entre le moment de l'introduction des grains ($t = 0$) jusqu'à environ 300min, la turbidité à chaque longueur d'onde évolue de manière non linéaire et même à vitesse croissante;
- après 300min, l'évolution de la turbidité à chaque longueur d'onde est pratiquement linéaire.

Les expériences dans l'éthanol sont très reproductibles. La figure 10.5 montre la superposition de la turbidité en fonction du temps (pour 204, 502 et 773nm) de deux essais effectués dans les mêmes conditions. La variation dans les hauteurs initiales des signaux est probablement due à un effet d'*initial breeding*, une certaine quantité de particules fines a été extraite de la surface des cristaux. La variation relative des pentes est inférieure à 10%.

10.2.2 Evolution de la turbidité des suspensions de grains [1000-2000 μm] dans l'éthanol

(a) Description de l'essai

Les expériences en solution saturée s'effectuent avec des cristaux parents de diamètres compris entre 1000 et 2000 μm . Pour avoir la possibilité de comparer les résultats dans les différents milieux, nous avons fait un essai dans les conditions de référence (voir le tableau 10.1). Dans le but de caractériser la distribution granulométrique des particules produites, nous avons aussi utilisé le granulomètre laser et le microscope électronique à balayage.

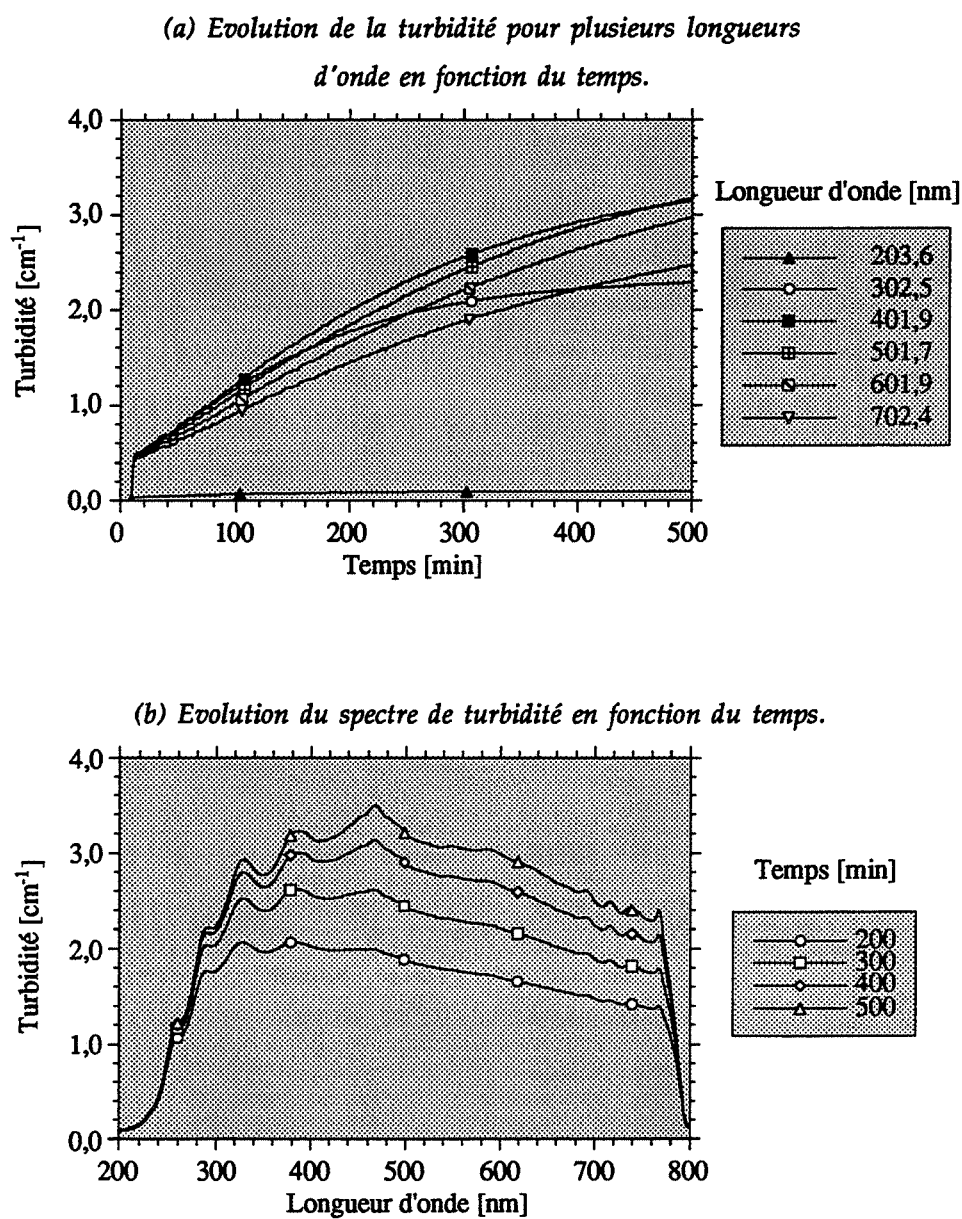
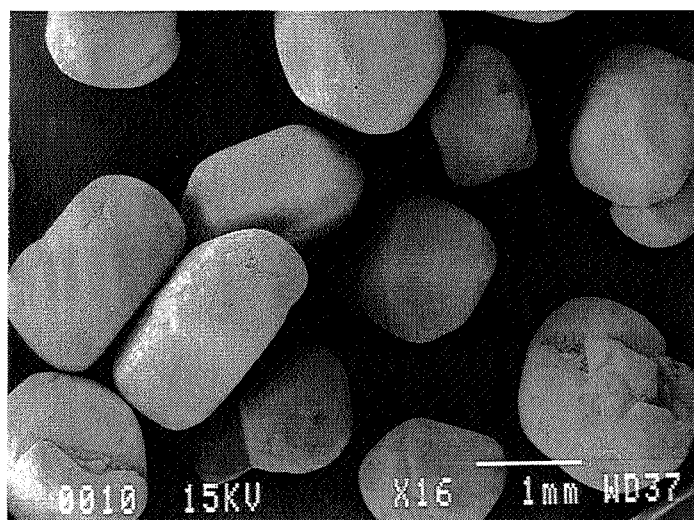
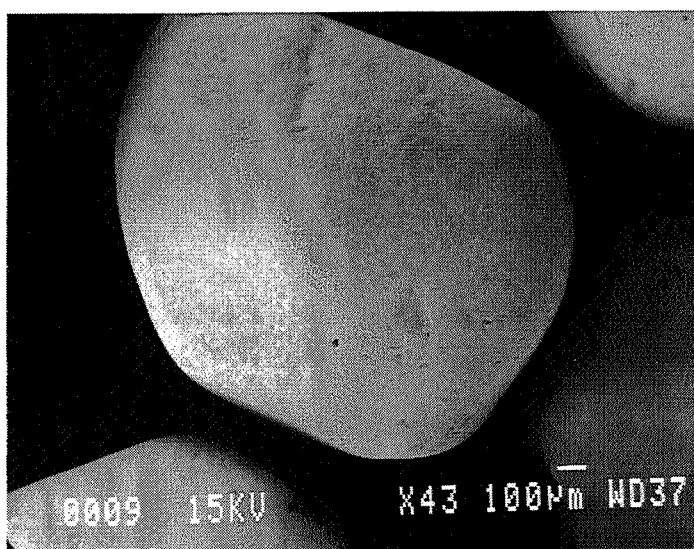


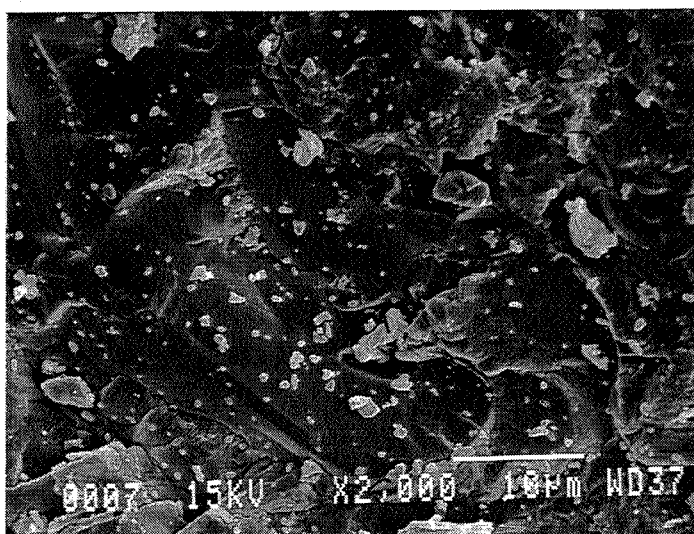
Figure 10.6 : Fragmentation des cristaux de sulfate de potassium
 $(N_a = 1300 \text{ tr/min}, m_{T0} = 150 \text{ g}, D_{p0} = [1000-2000 \mu\text{m}])$.



(a) x16 (vue d'ensemble des grains)



(b) x43 (vue d'un seul grain)

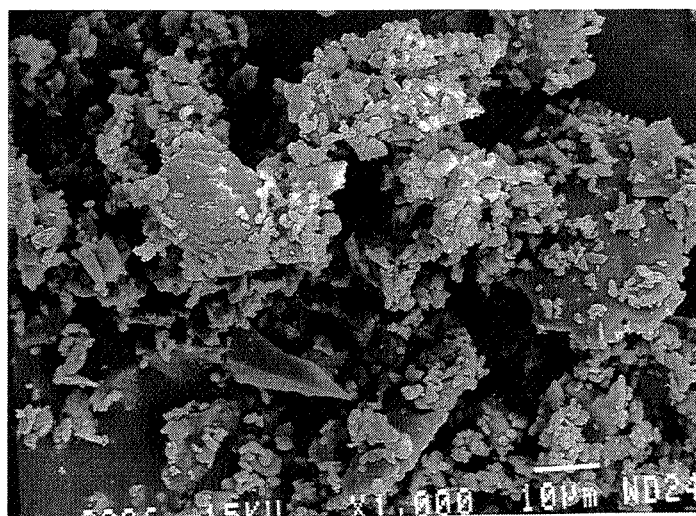


(c) x2000 (vue de la surface du grain fig. (b))

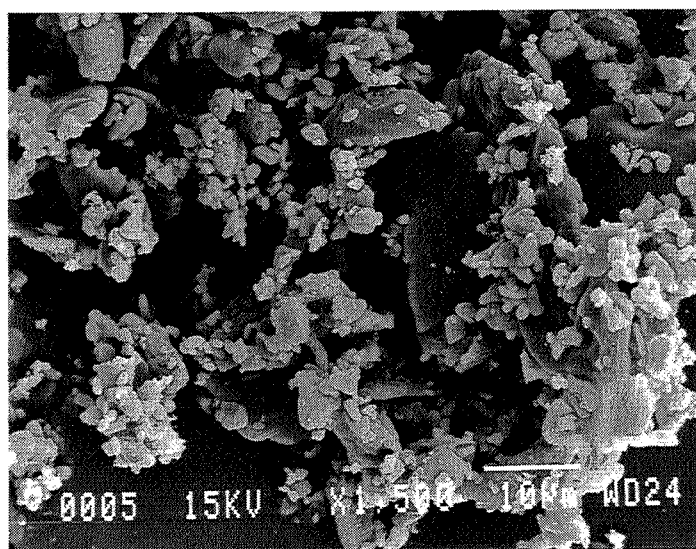
Figure 10.7 : Microphotographies des cristaux parents $D_{p0} = [1000-2000\mu m]$

($t = 1000\text{min}$, $N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 150\text{g}$, éthanol).

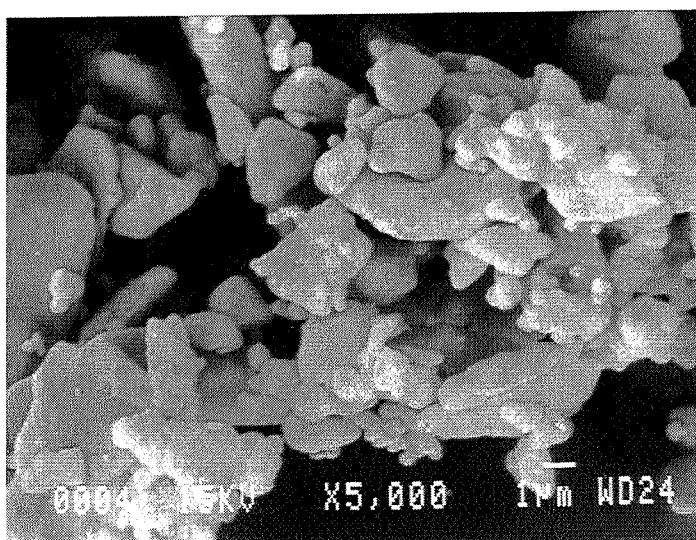
Aggrégats dûs au séchage de l'échantillon.



(a) x1000 (vue des fragments)



(b) x1500 (vue des fragments)



(c) x5000 (vue des fragments)

Figure 10.8 : Microphotographies des fragments à $t = 1000\text{min}$
 (cristaux parents $D_{p0} = [1000-2000\mu\text{m}]$, $N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 150\text{g}$, éthanol).
 Aggrégats dûs au séchage de l'échantillon.

La durée de l'essai est de 1000min. Pour cette taille et la quantité de cristaux utilisée, une forte fragmentation se produit. La turbidité à 502nm dépasse $\tau = 3,0\text{cm}^{-1}$ après seulement $t = 500\text{min}$ ce qui indique une production importante de fines particules. On constate que le spectre de turbidité ressemble encore à ceux obtenus pour les grains $[500-1000\mu\text{m}]$ - les pics qui sont maintenant présents sont dus plutôt aux artefacts de la lampe et de la sonde aux fortes valeurs de turbidité. Pour $\tau = f(t)$ (figure 10.6 (a)), on constate que :

- une partie initiale linéaire est observée dès les premiers instants;
- cependant, la linéarité n'est plus observée dès que des valeurs plus fortes de la turbidité sont atteintes. Ce comportement est dû à un problème de mesure (lumière parasite, diffusion multiple) plutôt qu'à un ralentissement de germination.

La forme du spectre de turbidité (figure 10.6 (b)) est similaire à ceux mesurés pour les cristaux parents de $D_{p0} = [500-1000\mu\text{m}]$.

(b) Observations au microscope électronique à balayage

A la fin de l'essai (à $t = 1000\text{min}$), un échantillon global des cristaux a été prélevé. Il a été séparé en deux parties : des cristaux de taille supérieure à $500\mu\text{m}$ et des fragments. Sur la figure 10.7 (a)-(c), les microphotographies des gros cristaux sont présentées. Ce sont les cristaux parents qui n'ont pas été cassés complètement pendant l'essai. On voit (par rapport aux photographies des cristaux parents à $t = 0$, figure 9.8) que les cristaux sont bien arrondis et que leur surface est bien abîmée. Ces observations sont similaires à celles de [Shamlou & coll 1990]. Sur la figure 10.8 (a)-(c), on voit les fragments des cristaux du même prélèvement. Ces fragments sont très irréguliers, et beaucoup de fines particules peuvent être remarquées.

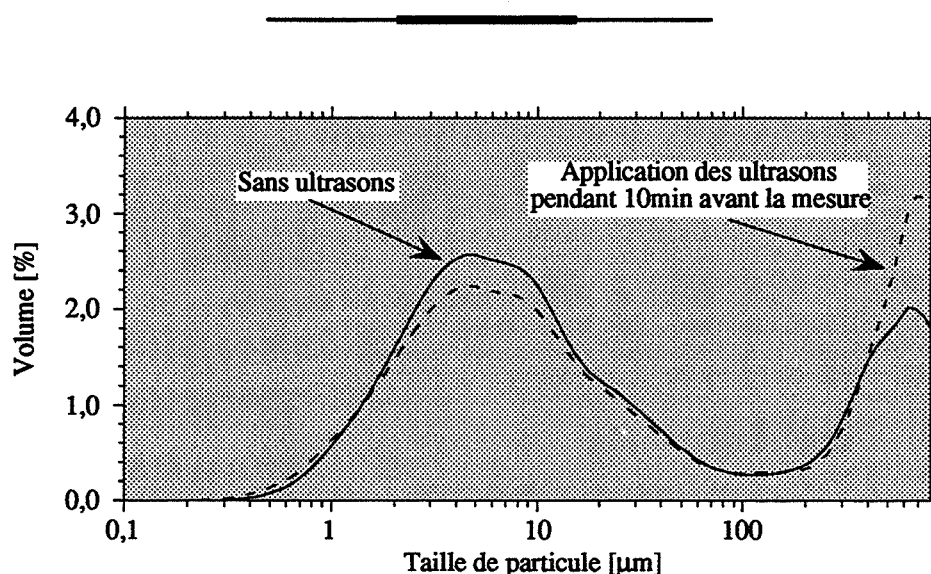


Figure 10.9 : Distribution granulométrique (du granulomètre laser) à $t = 1000\text{min}$ ($t = 1000\text{min}$, $N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 150\text{g}$, $D_{p0} = [1000-2000\mu\text{m}]$, éthanol).

(c) Observations au granulomètre laser

La figure 10.9 montre la distribution granulométrique des cristaux résiduels à $t = 1000\text{min}$. On voit que la distribution est bimodale, avec un premier maximum à $5\mu\text{m}$ et un deuxième vers $650\mu\text{m}$. Ce premier pic correspond aux petits fragments vus au MEB venant de l'attrition et de l'abrasion. Le deuxième pic montre les particules produites par la fracture des grains au début de l'essai. L'influence des ultrasons appliqués est minimale - les changements dans la distribution sont dus aux erreurs d'échantillonnage des particules. On peut en déduire qu'aucun agglomérat n'existe dans l'échantillon.

10.2.3 Influence de la masse

Sur les figures 10.10 (a) et (b), on présente l'influence de la masse sur la production des fines pour une vitesse d'agitation $N_a = 1300\text{tr/min}$ et des masses de cristaux parents de 25, 50, 75 et 100g pour la taille $[500-1000\mu\text{m}]$. Les formes des spectres turbidimétriques (figure 10.10 (b)) à $t = 1000\text{min}$ se ressemblent. On peut donc supposer que la forme des distributions granulométriques est constante, c'est à dire qu'il n'y a que le nombre de particules qui change et non pas leur taille.

Sur la figure 10.10 (a), on constate que la plupart des évolutions des signaux turbidimétriques sont linéaires après $t = 300\text{min}$. Cependant, ceci n'est pas le cas pour la courbe de $m_{T0} = 100\text{g}$ qui présente une légère courbure - cela peut être expliqué par la réponse du spectrophotomètre qui n'est plus linéaire aux fortes turbidités (c'est à dire supérieures à 3,0) à cause de la lumière parasite ou de la diffusion multiple (voir le chapitre deux).

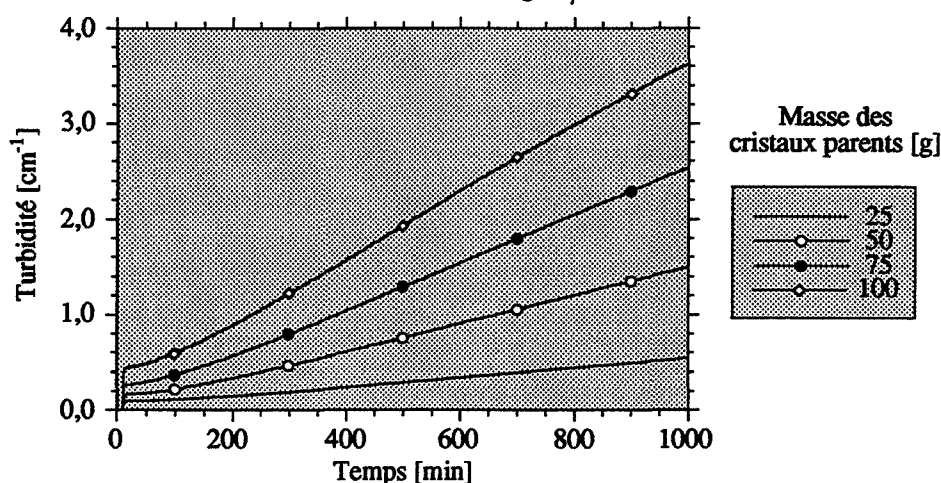
L'influence de la masse a été étudiée pour cinq vitesses d'agitation différentes (entre 900 et 1300tr/min). La variation du logarithme des pentes de la partie linéaire des graphes $\tau = f(t)$ en fonction du logarithme de la masse (pour une vitesse d'agitation fixe) est présentée sur la figure 10.10 (c). La pente d'une telle courbe peut donner des informations sur l'influence de la masse. La pente varie entre 1,06 et 1,4 en fonction de la vitesse d'agitation. On trouve pour chaque vitesse que les courbes sont pratiquement linéaires.

Du fait de la proportionnalité entre masse et nombre de grains parents, on observe la même corrélation entre B_0 et n_0 qu'entre B_0 et m_T .

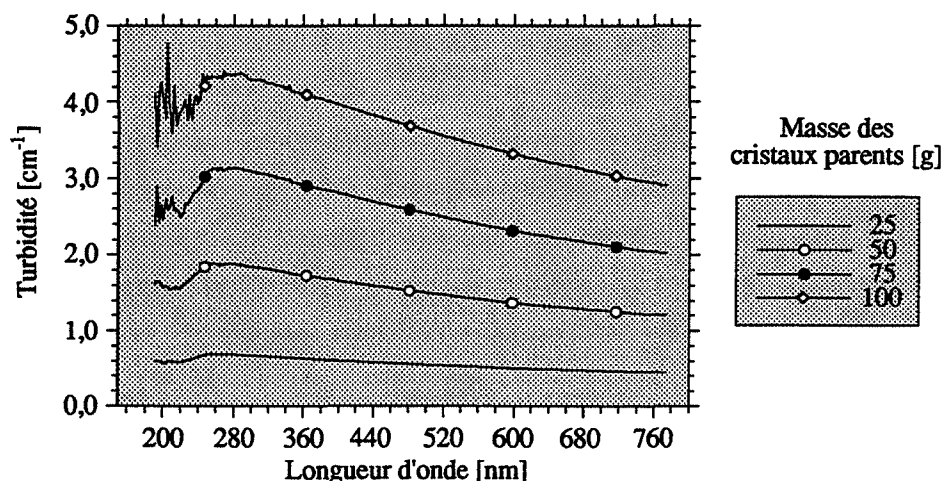
10.2.4 Influence de la vitesse d'agitation

Sur les figures 10.11 (a) et 10.11 (b), on présente l'influence de la vitesse d'agitation (900, 1000, 1100, 1200 et 1300tr/min) avec une masse fixe de 75g pour la taille $[500-1000\mu\text{m}]$. La valeur initiale de turbidité varie légèrement pour chaque vitesse. Cela est dû à l'effet d'*initial breeding*.

(a) Evolution de la turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps
($N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 25\text{-}100\text{g}$, $D_{p0} = [500\text{-}1000\mu\text{m}]$).



(b) Comparaison des spectres à $t = 1000\text{min}$ pour différentes masses des cristaux parents
(mêmes conditions que dans (a)).



(c) Pente $(d\tau/dt)_{lin}$ ($t = 300\text{-}1000\text{min}$) en fonction de la masse des cristaux parents.

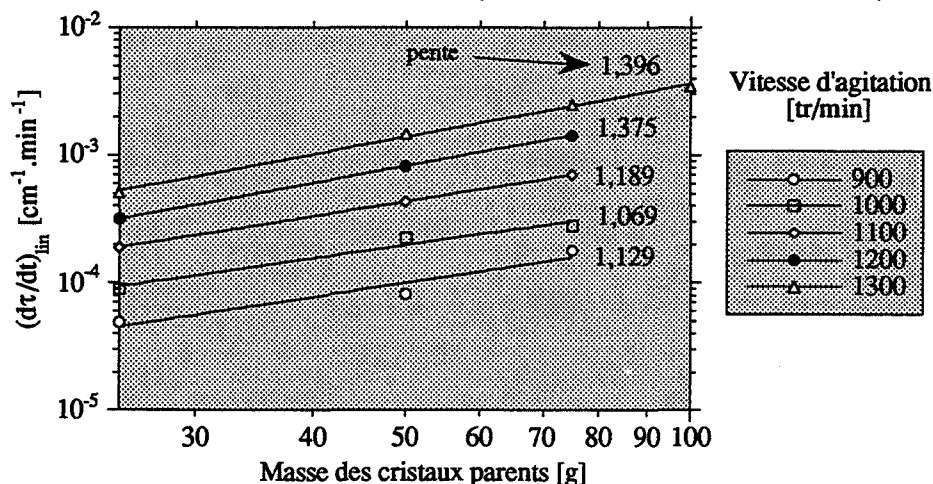
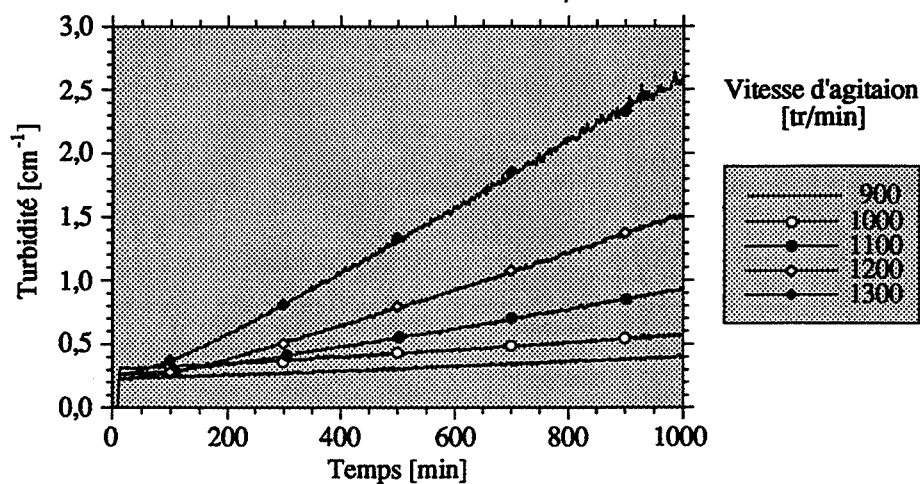


Figure 10.10 : Influence de la masse des cristaux parents sur la vitesse de production des fines particules dans l'éthanol. Vitesse d'agitation constante.

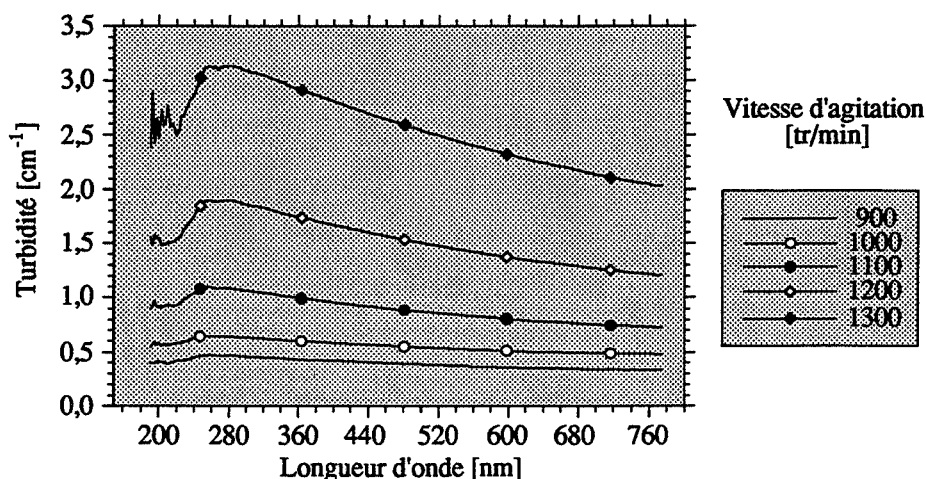
(a) Evolution de la turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps

($N_a = 900\text{-}1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 75\text{g}$, $D_{p0} = [500\text{-}1000\mu\text{m}]$).



(b) Comparaison des spectres à $t = 1000\text{min}$ pour différentes vitesses d'agitation

(mêmes conditions que dans (a)).



(c) Pente $(d\tau/dt)_{\text{lin}}$ ($t = 300\text{-}1000\text{min}$) en fonction de la vitesse d'agitation.

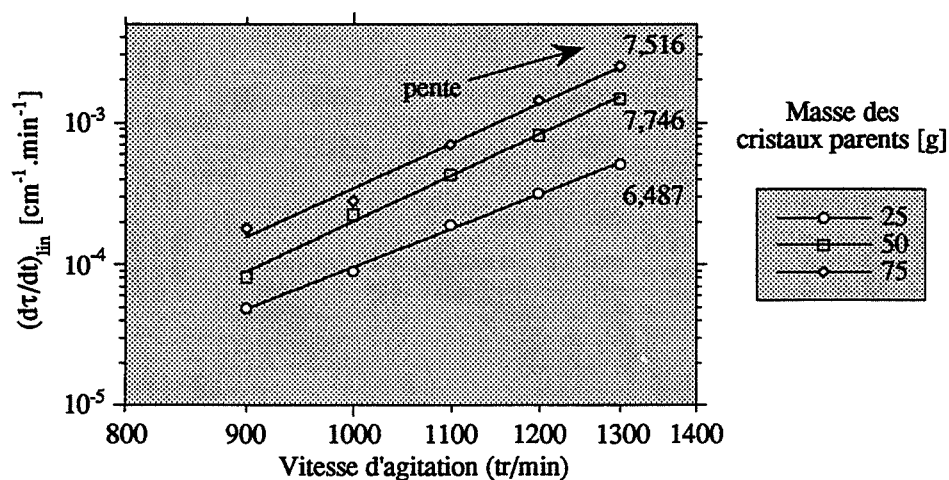


Figure 10.11 : Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de production des fines particules dans l'éthanol. Masse des cristaux parents constante.

La variation du logarithme des pentes de la partie linéaire des graphes $\tau = f(t)$ en fonction du logarithme de la vitesse d'agitation (pour une masse fixe des cristaux) est présentée sur la figure 10.11 (c). Comme chaque courbe est presque linéaire, la variation de la turbidité en fonction du temps est une fonction puissance de la vitesse d'agitation. La pente de ces courbes (et donc l'exposant) varie entre 6,5 - 7,5 (la variation est légèrement fonction de la masse utilisée).

10.2.5 Influence de la taille des cristaux parents

On présente sur la figure 10.12 (a), l'évolution du signal turbidimétrique à 502nm pour trois classes de taille de cristaux parents pour une vitesse d'agitation fixe de 1300tr/min et une masse constante de 50g.

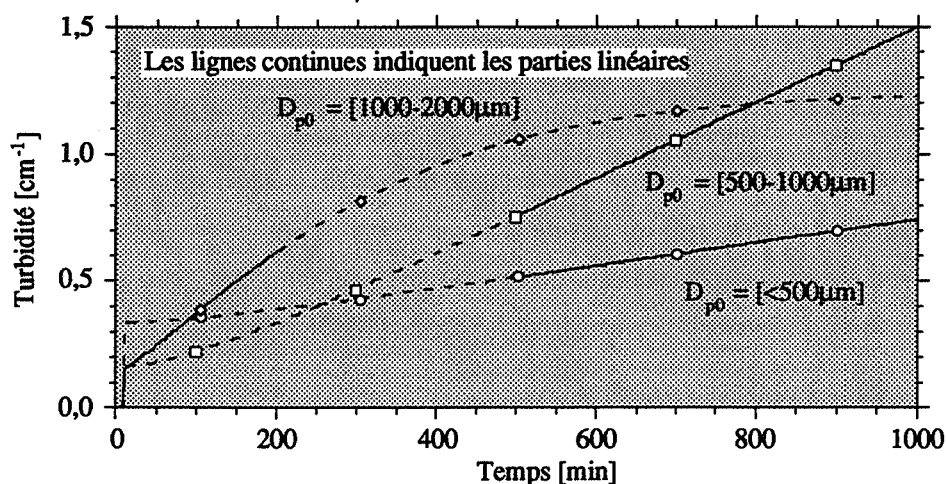
Remarque : en fait, l'évolution de la classe [1000-2000 μ m] a été étudiée sur un échantillon de 150g. Cependant, pour mener à bien cette comparaison, on a fait l'hypothèse que la production des grains était une fonction linéaire de la masse et on a donc divisé les valeurs de turbidité par trois pour cette classe.

En prenant la partie linéaire de chaque courbe, on a calculé la pente pour chaque classe; ces pentes sont comparées sur un graphique log-log en fonction de la taille moyenne arithmétique de chaque classe (figure 10.12 (b)). Pour chaque masse, l'évolution vue sur la figure 10.12 (b) semble linéaire; les pentes ont été déterminées :

- pour 25g, la pente est 0,95
- pour 50g, la pente est 1,10

Compte tenu du faible nombre d'expériences, et de l'utilisation d'un diamètre moyen, nous ne pouvons pas affirmer qu'il y ait réellement dépendance linéaire. Toutefois, nous pouvons conclure à une influence croissante du diamètre.

(a) Evolution de la turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps ($N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 50\text{g}$ - voir le texte, $D_{p0} = [<500\mu\text{m}], [500-1000\mu\text{m}], [1000-2000\mu\text{m}]$).



(b) Pente $(d\tau/dt)_{lin}$ en fonction de la taille moyenne (arithmétique) des cristaux parents.

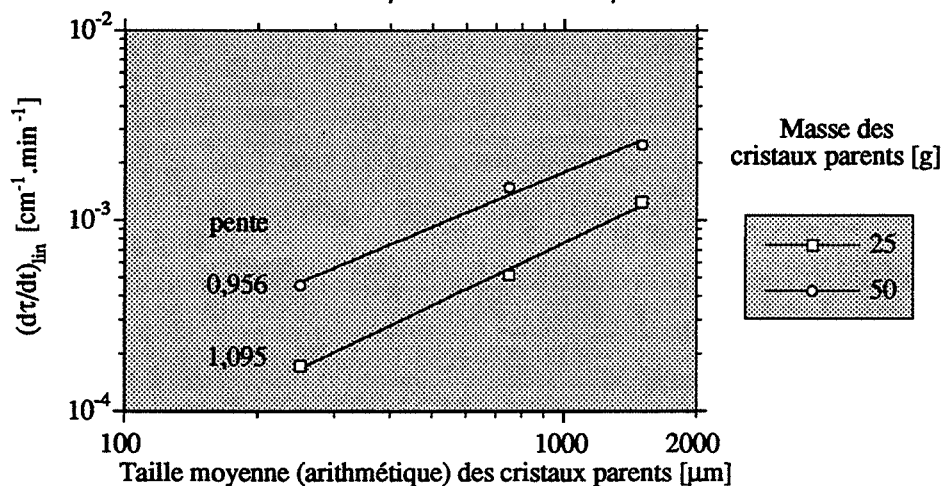


Figure 10.12 : Influence de la taille des cristaux parents sur la vitesse de production des fines particules dans l'éthanol. Masse des cristaux parents et vitesse d'agitation constante.

10.3 ÉTUDE DE FRAGMENTATION EN SOLUTION AQUEUSE

Dans un cristalliseur industriel en continu, le niveau de sursaturation est constant et souvent très faible (pour être le plus économique en fonctionnement et avoir le moins de perte de soluté). En revanche, dans un réacteur fermé le niveau de sursaturation diminue au cours de temps. L'utilisation d'une solution à sursaturation nulle dans un cristalliseur en mode "batch" est donc représentative du comportement d'un cristalliseur en continu.

10.3.1 Protocole opératoire de préparation d'une solution aqueuse saturée

Notre objectif était de préparer une solution aqueuse de sulfate de potassium à la fois saturée à $T = 20^{\circ}\text{C}$ (c'est à dire, une concentration de 111,5g/l) et sans particule solide en suspension. On s'est servi de deux réacteurs pour sa préparation (voir la partie 9.1) :

- *Réservoir de préparation* :
un récipient de 2,8l agité et sans contrepales est utilisé pour la plus grande partie de la préparation (20h);
- *Cuve TGC* :
un récipient de 2,8l agité et avec contrepales est utilisé pour la préparation finale de la solution (3h) et l'essai de fragmentation lui-même (16h).

L'utilisation des deux cuves nous permet à la fois d'effectuer des essais dans la cuve TGC et, en même temps, de préparer la solution aqueuse du prochain essai. Il n'a pas été possible de réutiliser la solution aqueuse du fait de problèmes de reproductibilité.

Nous avons mis en place au cours d'une dizaine d'essais de fragmentation (voir plus loin la partie 10.3.2 pour les conditions d'expérience de référence) un protocole de préparation d'une solution saturée. Sur la figure 10.13, un schéma montre l'évolution normale de la température de la solution pendant sa préparation. On peut y repérer les étapes suivantes de notre protocole final de préparation :

Réservoir de préparation :

- 1 Réservoir rempli d'eau pure à température ambiante (environ 24°C). Ajout de 322g de cristaux pour donner une concentration de 115g/l, c'est à dire une solution légèrement sursaturée à 20°C . Augmentation de la température à 30°C pour dissoudre les cristaux (1h30). A 30°C , la solution est sous-saturée.
- 2 Diminution de la température au niveau de la valeur de travail : 20°C (2h) - la solution est maintenant limpide mais sur-saturée.

Remarque : la solution passe donc plus de 3h dans un état sous-saturé. [Cournil & Gohar 1989] expliquent que la durée de la préparation à un niveau de température élevé peut influencer l'état d'une solution exactement saturée.

- 3 Ajout de petits grains de taille inférieure à $500\mu\text{m}$ (10g) pour diminuer la sursaturation. Le réservoir est agité pendant à peu près 20h.

Transfert : Réservoir → Cuve TGC

- 4 Transfert de la solution dans le réacteur d'essai (cuve TGC) en utilisant une pompe péristaltique pour éviter toute contamination. Passage par un filtre HPLC de $50\mu\text{m}$ (10min).

Cuve TGC :

- 5 Une deuxième augmentation (1h) de la température à 25°C pour dissoudre les fines qui seraient passées à travers le filtre ($< 50\mu\text{m}$). La destruction de ces fines ne change guère la concentration de la solution car la masse totale des fines est très faible.
- 6 Diminution de la température à 20°C (1h). La solution est maintenant limpide et saturée ($111,5\text{g/l}$).
- 7 Début de l'essai de la fragmentation.

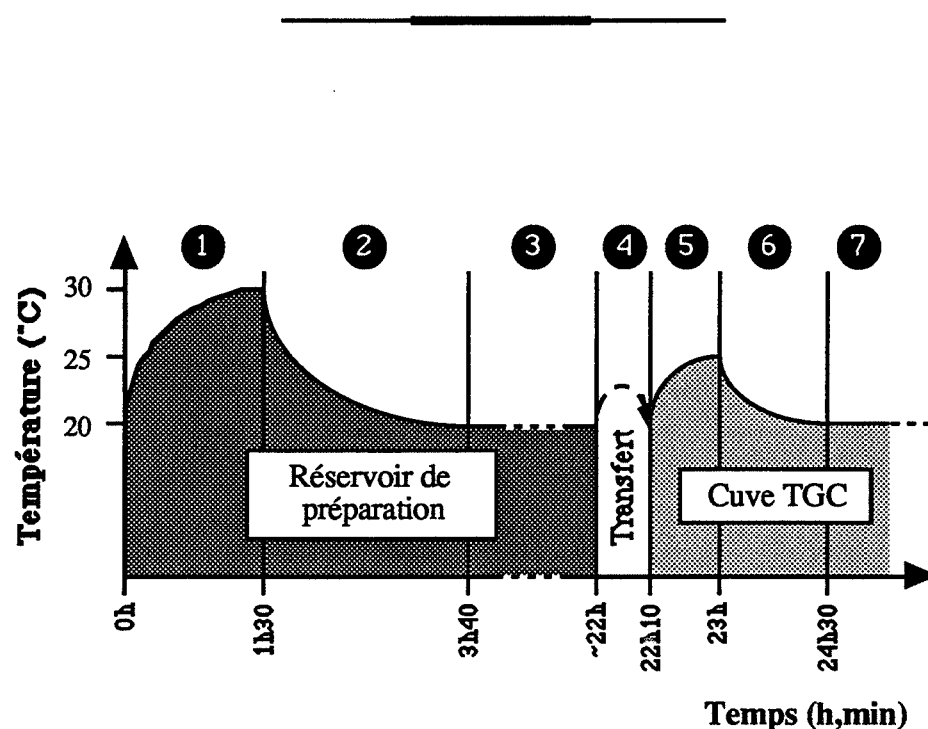


Figure 10.13 : Schéma de la préparation de la solution saturée
(pour une explication des différentes étapes, voir le texte)

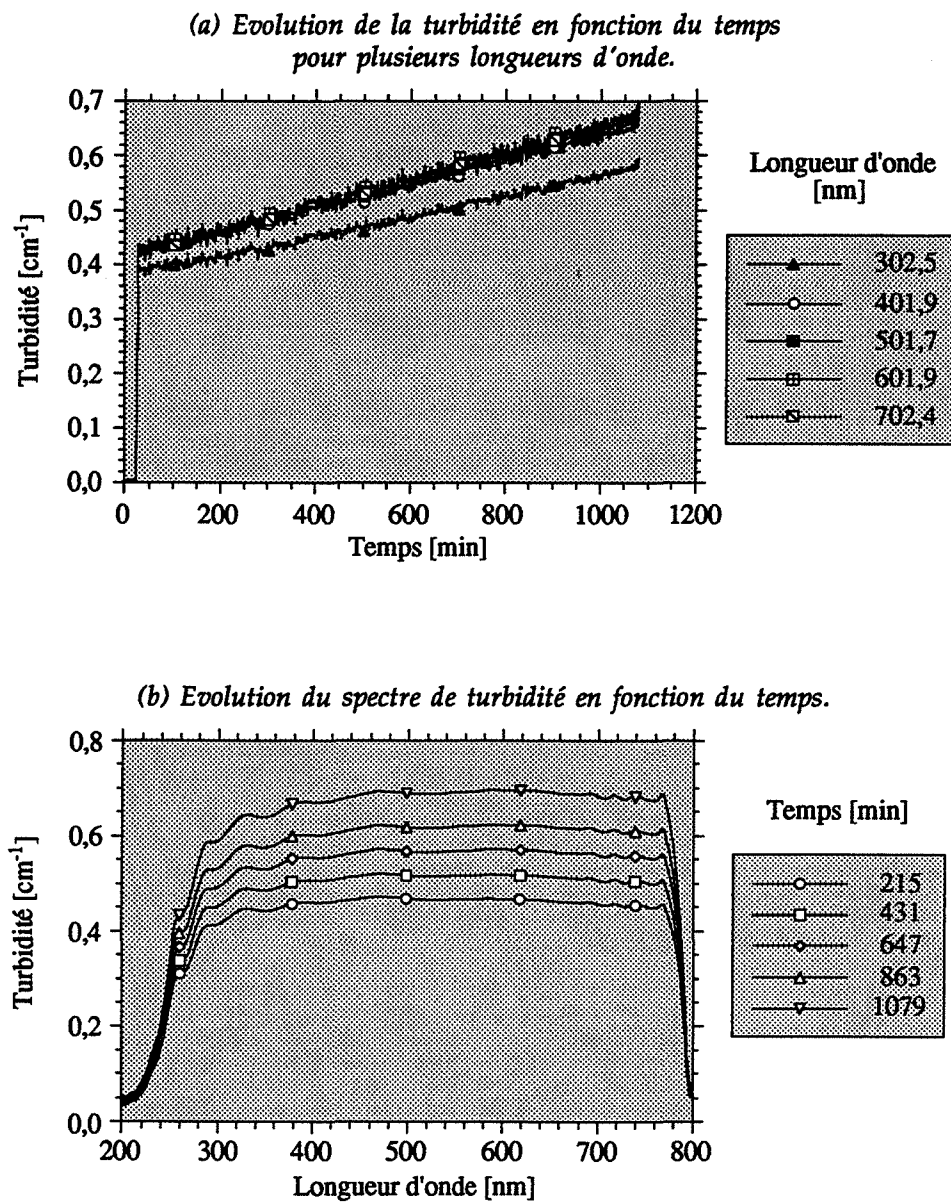


Figure 10.14 : Essai de fragmentation en solution saturée dans les conditions de référence (essai A29, $N_a = 1300 \text{tr/min}$, $m_{T0} = 150 \text{g}$, $D_{p0} = [1000-2000 \mu\text{m}]$).

10.3.2 Reproductibilité

L'objectif de cette partie est de contrôler l'effet de différents modes de préparation de la solution saturée sur la reproductibilité de l'évolution du spectre de turbidité. Dans les premiers essais, on utilisait des cristaux dont le diamètre était dans la gamme $D_p = [500-1000\mu\text{m}]$. Les évolutions du spectre de turbidité étaient assez faibles, ce qui nous a amenés à utiliser plutôt des cristaux de plus grande taille $[1000-2000\mu\text{m}]$. On a ensuite fixé des conditions de référence pour ces essais (voir le tableau 10.1) qui assurent une évolution de turbidité bien située entre les limites de sensibilité du spectrophotomètre.

Sur la figure 10.14, on montre des résultats typiques de l'essai A29. Sur la figure 10.14 (a) l'évolution de la turbidité à certaines longueurs d'onde au cours de temps est présentée. On constate qu'à $t > 300\text{min}$, l'évolution de la turbidité pour chaque longueur d'onde est linéaire. Sur la figure 10.14 (b), l'évolution du spectre de turbidité au cours du temps est présentée. On voit que les valeurs de la turbidité aux longueurs d'onde en dessous de 350nm et au-dessus de 750nm ne sont pas représentatives (ce qui est probablement dû à une manque de lumière). Le spectre est très plat et très faible en comparaison aux essais réalisés dans l'éthanol.

La figure 10.15 montre des mesures granulométriques des échantillons de A29 par le granulomètre laser. On remarque que dans les deux échantillons, la forme granulométrique dépend à un grand degré de l'échantillonnage. Tout de même, dans les deux cas on voit que, la fraction volumique des grains de taille $50\mu\text{m}$ et même de $500\mu\text{m}$ est élevée et qu'il y a peu de petit grains. L'application des ultrasons sur ces échantillons montre que très peu d'agglomérats physiques existent dans la suspension.

Les photographies au microscope électronique (figure 10.16) sont relatives à un échantillon de A23 (échantillonnage effectué dans les mêmes conditions que A29 - voir plus loin dans cette partie) à $t = 1200\text{min}$. Les photographies de 10.16 (a)-(c) montrent la forme générale et l'état de surface des cristaux parents ($D_p > 500\mu\text{m}$). Les cristaux sont bien arrondis, mais les surfaces sont assez régulières : elles ne montrent pas les fractures trouvées sur les cristaux parents fragmentés dans l'éthanol. Sur la surface, cependant, un grand nombre d'agglomérats existent dont les grains constituants semblent cimentés entre eux par des ponts de matière. On voit la même sorte d'agglomération, mais cette fois entre les fragments eux-mêmes, dans les photographies de 10.17 (a) et (b) qui montrent la forme générale des fragments ($D_p < 500\mu\text{m}$). La taille des fragments agglomérés est comprise entre 1 et $10\mu\text{m}$.

Une comparaison de la partie linéaire de la turbidité à 502nm au cours de temps est montrée sur la figure 10.18 pour onze essais (entre A12-A29) effectués dans les conditions de référence. Pour les essais entre A12-A20 nous n'avons pas utilisé l'étape de dissolution des fines (étapes 5 et 6 dans le protocole de préparation de la solution saturée - voir la figure 10.13) qui était introduit à partir de l'essai A21. On peut voir que les essais effectués avec la dissolution des fines ont été plus reproductibles en ce qui concerne la pente de la partie linéaire.

Température $T [^{\circ}\text{C}]$	Agitation $N_a [\text{tr/min}]$	Masse de cristaux $m_{T0} [\text{g}]$	Taille de cristaux $D_{p0} [\mu\text{m}]$	Durée totale $t [\text{min}]$
20,0	1300	150	1000 - 2000	> 900

Tableau 10.1 : Conditions expérimentales de référence.

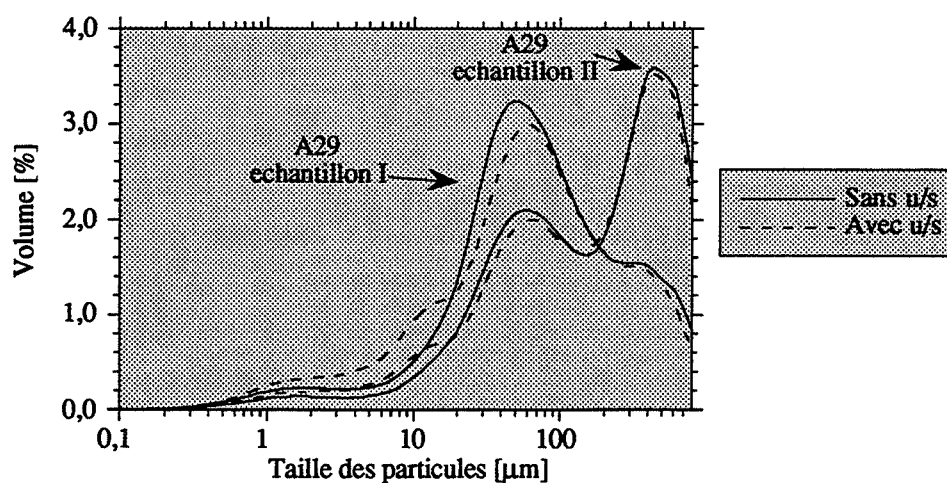


Figure 10.15 : Distribution granulométrique
(du granulomètre laser) à $t = 1000\text{min}$
(conditions de référence, essai A29, solution saturée).

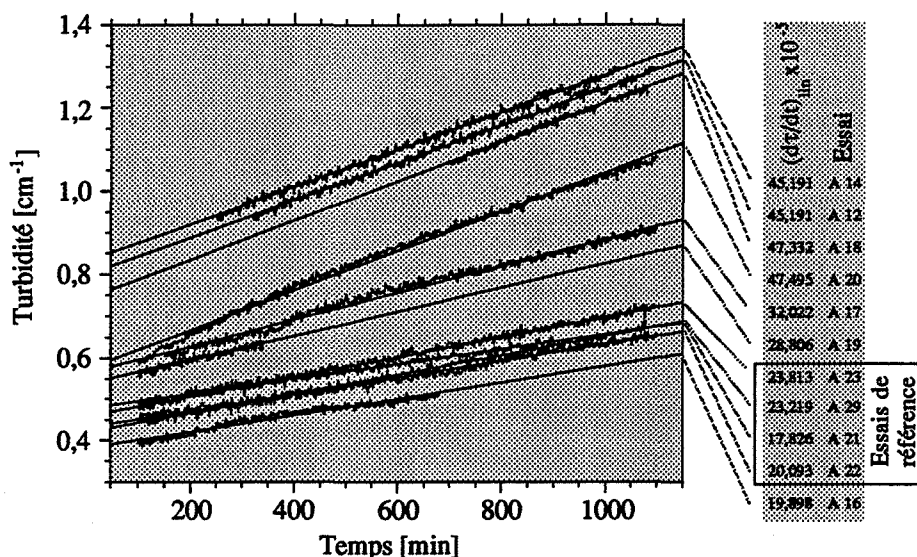


Figure 10.18 : Comparaison de la partie linéaire des évolutions de turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps pour des essais effectués en solution saturée dans les conditions de référence.

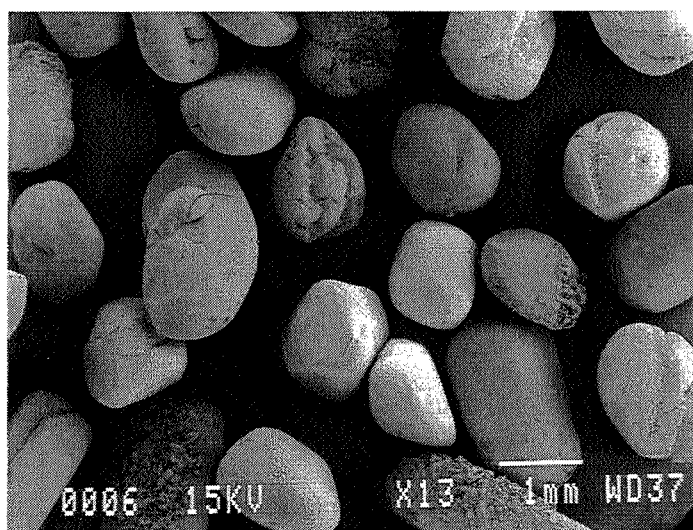
Remarque : Essais A12-A20 sans redissolution des fines particules.

Essais A21-A29 avec redissolution des fines particules.

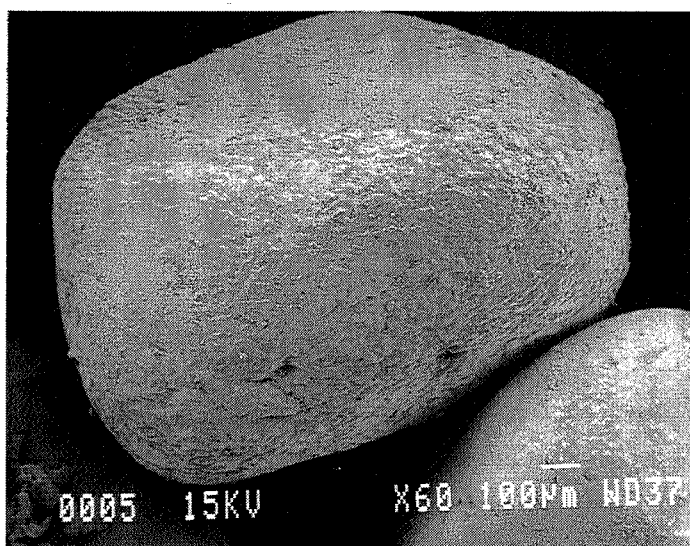
Pour les essais A21, A22, A23 et A29, la valeur de la pente de la partie linéaire est assez reproductible ($178,3$ $200,1$ $238,1$ et $232,2 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement). Compte tenu de cette reproductibilité, ces essais ont été choisis comme référence pour effectuer la comparaison avec des essais réalisées dans d'autres conditions. La pente moyenne de ces essais est $(212 \pm 26) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'allure de la courbe d'évolution de la turbidité au cours de temps n'est pas toujours la même au début de chaque essai. Soit l'évolution à l'instant initial est assez linéaire et continue ainsi pendant toute la durée de l'essai, soit elle ne l'est pas et ralentit jusqu'à une évolution linéaire.

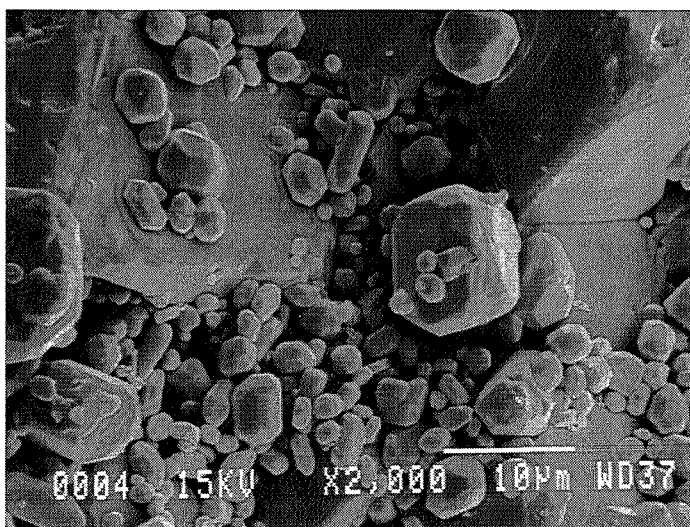
Malgré un protocole de préparation assez complexe, les résultats ne sont pas tout à fait identiques. Nous ne sommes pas en mesure d'identifier la cause d'irreproductibilité.



(a) x13 (vue d'ensemble des grains)

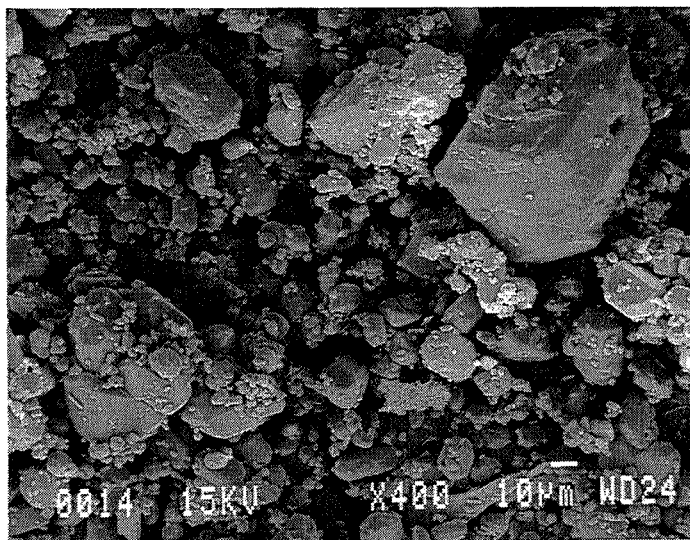


(b) x60 (vue d'un seul grain)

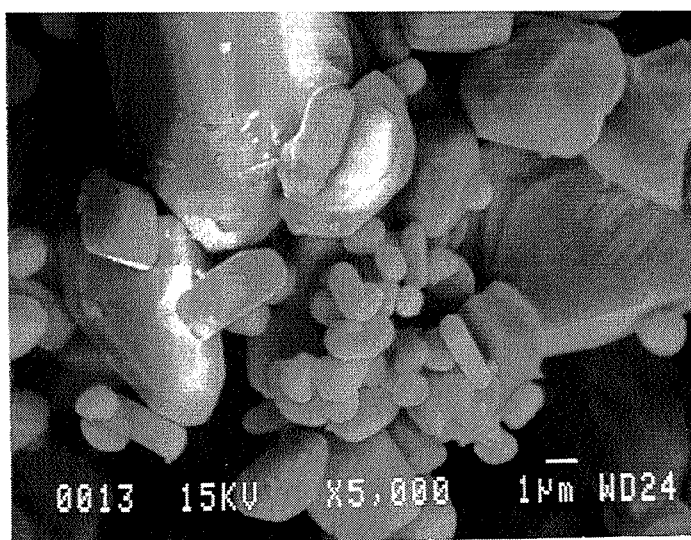


(c) x2000 (vue de la surface de grain fig. (b))

Figure 10.16 : Microphotographies des cristaux parents
 $D_{p0} = [1000-2000\mu m]$ à $t = 1200min$
 (essai A23, conditions de référence, solution saturée).



(a) x400 (vue des fragments)

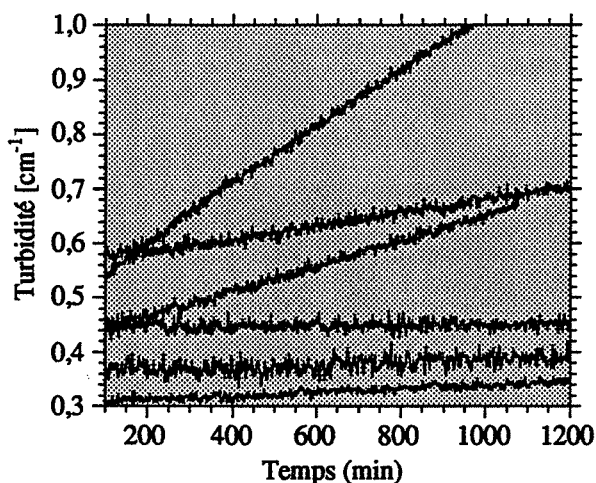


(b) x5000 (vue des fragments)

Figure 10.17 : Microphotographies des fragments à $t = 1200\text{min}$
 (cristaux parents $D_{p0} = [1000-2000\mu\text{m}]$, essai A23,
 conditions de référence, solution saturée).

(a) Evolution de la turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps

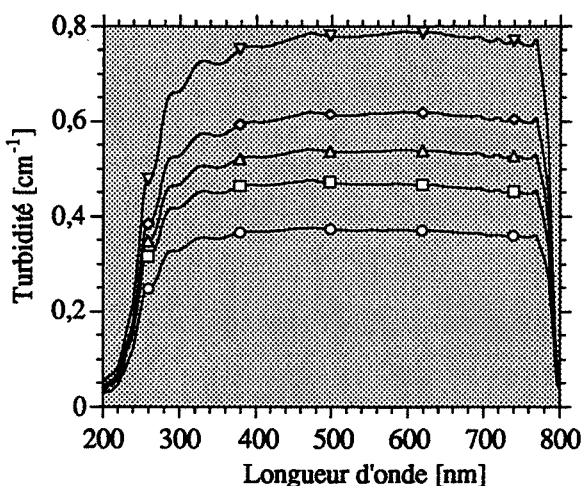
($N_a = 1200\text{-}1400\text{tr/min}$, $m_{T0} = 150\text{g}$, $D_{p0} = [1000\text{-}2000\mu\text{m}]$).



Vitesse d'agitation [tr/min]	$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{\text{lin}} \times 10^{-6}$	Essai
1000	11,56	A30
1100	3,03	A31
1200	33,28	A32
1200	118,19	A34
1300	232,13	A29
1400	509,60	A33

(b) Comparaison des spectres à $t = 1000\text{min}$ pour différentes vitesses d'agitation

(mêmes conditions que dans (a)).



Essai	Vitesse d'agitation [tr/min]	Temps [min]
—○— A30	1000	502
—□— A31	1100	490
—○— A34	1200	485
—△— A29	1300	539
—▽— A33	1400	519

(c) Pente $(d\tau/dt)_{\text{lin}}$ ($t = 200\text{-}1000\text{min}$) en fonction de la vitesse d'agitation.

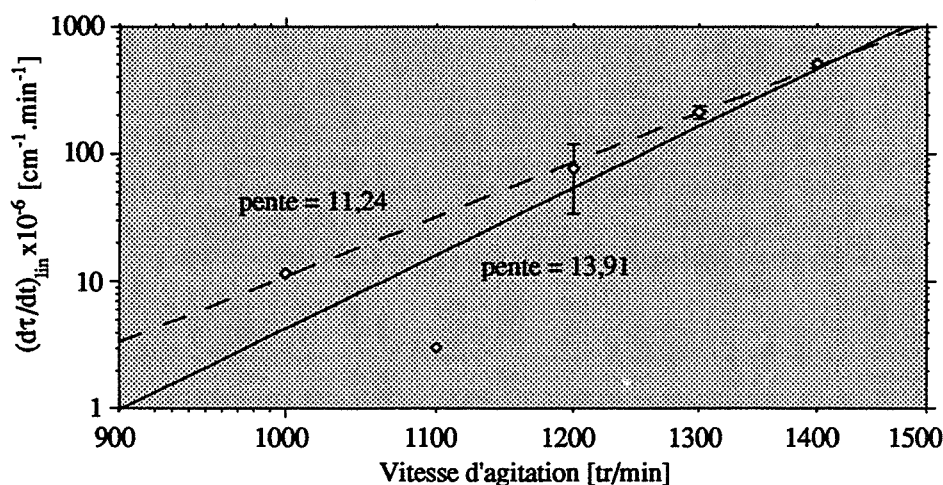


Figure 10.19 : Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de production des fines particules en solution saturée.

10.3.3 Influence de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été réalisées avec une vitesse d'agitation de 1000, 1100, 1200, 1300 et 1400tr/min et pour une masse constante de cristaux parents de 150g. Sur la figure 10.19 (a), les courbes montrant l'évolution de la turbidité à 502nm au cours du temps sont comparées et leurs pentes sont calculées pour la période $t = 200-1200\text{min}$. Une comparaison des spectres pour les diverses vitesses d'agitation est présentée sur la figure 10.19 (b). On voit que dans tous les cas, la forme du spectre est la même. Il est toujours très plat, et il offre très peu de renseignements granulométriques sauf pour la variation du nombre des grains. Ce type de spectre correspond certainement à des particules de diamètre supérieure à $10\mu\text{m}$.

L'évolution de la pente de la partie linéaire en fonction de la vitesse est présentée sur la figure 10.19 (c) sur un graphique log-log. Pour les vitesses où on a effectué des essais multiples, des barres d'erreur ont été ajoutées autour de la valeur moyenne de $(d\tau/dt)_{\text{lin}}$:

- pour $N_a = 1200\text{tr/min}$, $(d\tau/dt)_{\text{lin}} = (76 \pm 42) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- pour $N_a = 1300\text{tr/min}$, $(d\tau/dt)_{\text{lin}} = (212 \pm 26) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

En passant une droite par tous les points, on trouve une pente de 13,9 avec un accord mauvais. Cependant, en supprimant le point à $N_a = 1100\text{tr/min}$ (peut-être aberrant), on obtient un accord bien meilleur (pente 11,2).

Sur la figure 10.20, les distributions granulométriques du granulomètre laser sont comparées pour différentes vitesses d'agitation. En admettant que, faute d'échantillonnage des solides, les distributions ne peuvent pas être comparées de façon absolue, les distributions ont été divisées par leur valeur maximale pour les rendre normalisées. On peut donc constater plusieurs points :

- quelle que soit la vitesse d'agitation, il existe deux pics communs, l'un à $1\mu\text{m}$ et l'autre à $550\mu\text{m}$;
- à chaque vitesse, on trouve une forte quantité des particules aux tailles intermédiaires (autour de $50\mu\text{m}$) :
 - à 1100tr/min, un pic à $30\mu\text{m}$
 - à 1200tr/min, premier pic à $15\mu\text{m}$ et deuxième pic à $60\mu\text{m}$
 - à 1300tr/min, un pic à $50\mu\text{m}$
 - à 1400tr/min, un pic à $60\mu\text{m}$

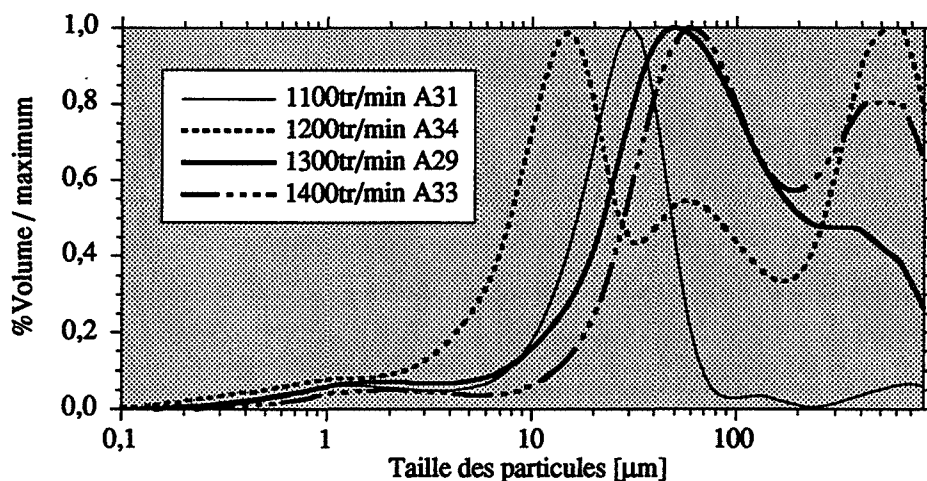


Figure 10.20 : Comparaison des distributions granulométriques (du granulomètre laser) à $t = 1080-1300\text{min}$ pour différentes vitesses d'agitation. Echelle %volume normalisée.
(Solution saturée, $m_{T0} = 150\text{g}$, $D_{p0} = [1000-2000\mu\text{m}]$).

10.3.4 Influence de la masse

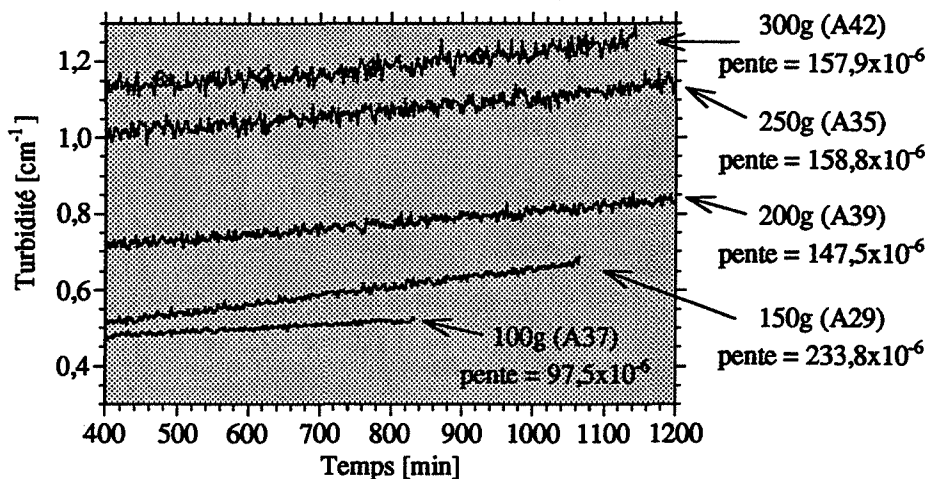
Les expériences ont été réalisées pour différentes masses de cristaux parents : 100g, 150g, 200g, 250g et 300g et pour une vitesse d'agitation fixe de 1300tr/min. Les courbes décrivant l'évolution de la turbidité à 502nm au cours du temps sont représentées sur la figure 10.21 (a). La pente de la partie linéaire pour 150g est la plus forte; les pentes pour 200-300g sont presque égales.

La comparaison des spectres pour différentes masses est présentée sur la figure 10.21 (b). Comme pour la variation de la vitesse d'agitation, on voit très peu d'évolution dans la forme du spectre. On doit encore en conclure que la forme du spectre offre très peu de renseignements granulométriques.

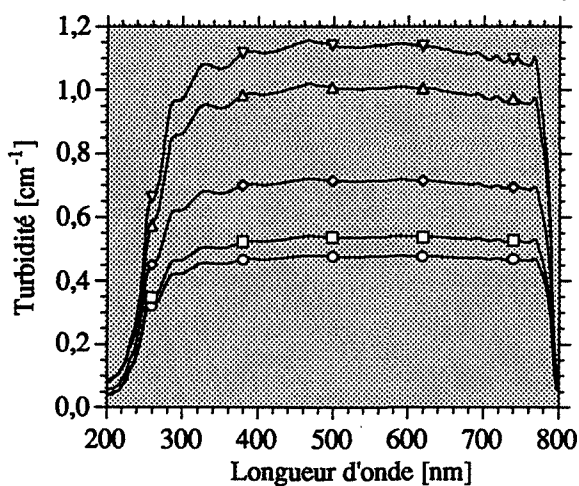
En portant les pentes de la partie linéaire en fonction de la masse sur un graphique log-log (figure 10.21 (c)), on obtient une droite de pente égale à 0,31. On constate qu'il existe un accord assez bon avec les points de données sauf pour le point obtenu dans les conditions de référence.

(a) Evolution de la turbidité ($\lambda_0 = 502\text{nm}$) en fonction du temps

($N_a = 1300\text{tr/min}$, $m_{T0} = 150\text{-}300\text{g}$, $D_{p0} = [1000\text{-}2000\mu\text{m}]$).



(b) Comparaison des spectres à $t = 1000\text{min}$ pour des masses des cristaux parents différentes (mêmes conditions que dans (a)).



Essai	Masse des cristaux parents [g]	Temps [min]
—○— A37	100	455
—□— A29	150	539
—◇— A39	200	443
—△— A35	250	479
—▽— A42	300	459

(c) Pente $(d\tau/dt)_{lin}$ ($t = 200\text{-}1000\text{min}$) en fonction de la masse des cristaux parents.

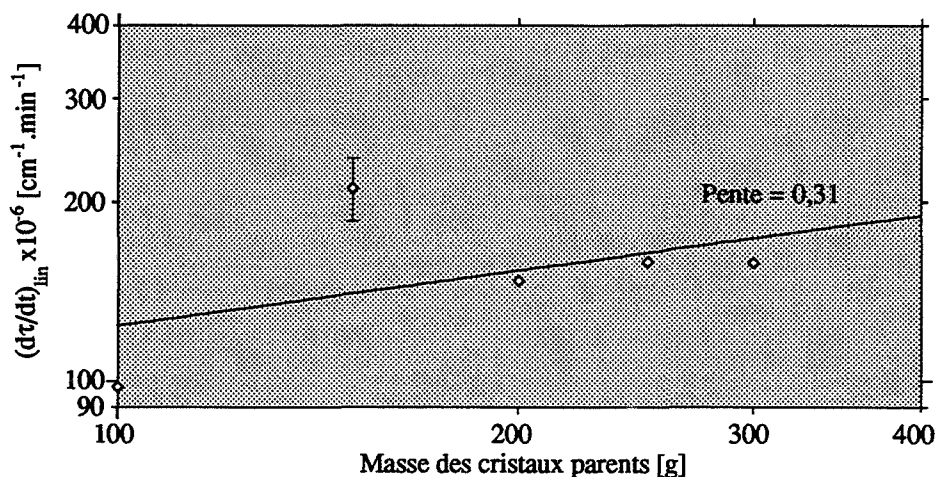


Figure 10.21 : Influence de la masse des cristaux parents sur la vitesse de production des fines particules en solution saturée.

10.4 RÉSUMÉ

En bref, on a trouvé expérimentalement pour la partie linéaire de $\tau = f(t)$ que :

- *en milieu non-solvant (éthanol) :*

$$B^\circ \propto \left. \frac{d\tau}{dt} \right|_{\lambda_0=502\text{nm}, \text{lin}} \propto N_a^{6,5-7,5} m_{T0}^{1,0-1,4} D_{p0}^{0,95-1,10} \quad (10.1)$$

- *en milieu solvant (solution aqueuse saturée) :*

$$B^\circ \propto \left. \frac{d\tau}{dt} \right|_{\lambda_0=502\text{nm}, \text{lin}} \propto N_a^{11,2} m_{T0}^{0,3} \quad (10.2)$$

sachant que la vitesse de germination est proportionnelle à $(d\tau/dt)_{\text{lin}}$ pour une forme de distribution granulométrique constante. On rappelle que les mêmes conditions existent si on remplace m_{T0} par n_{T0} .

*Exploitation
et Interprétation
des Résultats*

CALCUL DES DISTRIBUTIONS GRANULOMÉTRIQUES

Coefficients d'extinction
Forme générale de la distribution
granulométrique en fonction du temps
Répétabilité
Variation des paramètres de masse et d'agitation
Discussion

ANALYSE QUALITATIVE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

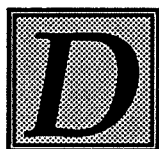
Nature des particules libérées par la fragmentation
Signaux de turbidité
Phénomènes responsables de la fragmentation

MODÈLE CINÉTIQUE MORPHOLOGIQUE GLOBAL

**MODÈLE ÉLÉMENTAIRE DE LA FRAGMENTATION DU SULFATE
DE POTASSIUM DANS L'ÉTHANOL ET L'EAU SATURÉE**

Comportement dans l'éthanol
Comportement dans la solution aqueuse saturée

PERSPECTIVES



Dans ce chapitre, les différents résultats expérimentaux obtenus sur la fragmentation et exposés au chapitre précédent sont discutés et exploités. Nous disposons d'une part de données cinétiques ou dynamiques : courbes $\tau(t)$, et d'autre part, d'informations granulométriques : micrographies, distributions granulométriques laser et spectres de turbidité $\tau(\lambda_0)$. Les paramètres d'étude ont été : la masse et la taille des cristaux parents, la nature du milieu et la vitesse d'agitation. Après une première analyse qualitative des principaux résultats, nous proposons :

- une interprétation en termes de cinétique formelle de l'allure des courbes $\tau(t)$;
- un modèle élémentaire (c'est à dire au niveau des grains) du phénomène de fragmentation du sulfate de potassium dans l'éthanol et dans la solution saturée.

11.1 CALCUL DES DISTRIBUTIONS GRANULOMÉTRIQUES

On présente les distributions granulométriques calculées à partir des spectres de turbidité mesurés pour les essais de fragmentation dans l'éthanol (les spectres mesurés dans la solution aqueuse étant beaucoup moins riches en informations granulométriques).

11.1.1 Coefficients d'extinction

Les coefficients d'extinction ont été calculés en utilisant le logiciel QCALC.PAS (présenté dans le chapitre quatre) à partir de l'indice relatif de réfraction en fonction de la longueur d'onde donné dans la partie 4.1.1. Les paramètres suivants ont été choisis :

$$D_p = 0,0 (0,1) 5,0 \mu\text{m}$$

$$\lambda_0 = 190,0 (2,5) 827,5 \text{nm}$$

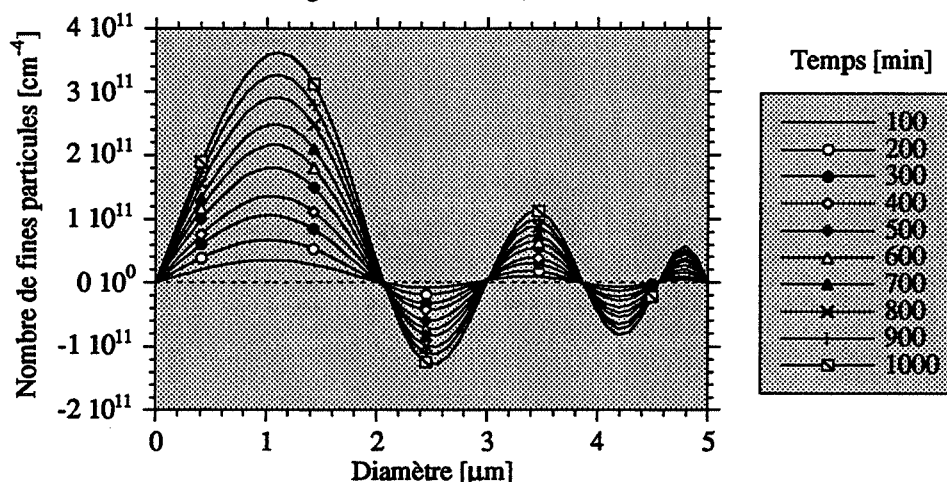
$$\omega = 0^\circ$$

11.1.2 Forme générale de la distribution granulométrique en fonction du temps

On a utilisé le logiciel PSDCALC.PAS (c'est à dire la méthode d'inversion linéaire présentée dans le chapitre quatre). Par inspection des distributions granulométriques obtenues pour plusieurs valeurs du paramètre de contrainte, la valeur de $\gamma = 10$ a été choisie car elle donne un ensemble de résultats cohérents pour la forme de la distribution en fonction du temps et des paramètres de fragmentation (la masse des cristaux parents et la vitesse d'agitation). On doit signaler que cette valeur a introduit des erreurs de surlissage de la vraie distribution granulométrique, mais en général le diamètre qui correspond au maximum de la distribution est bon. Pour la suite de cette partie, la valeur de $\gamma = 10$ sera toujours utilisée.

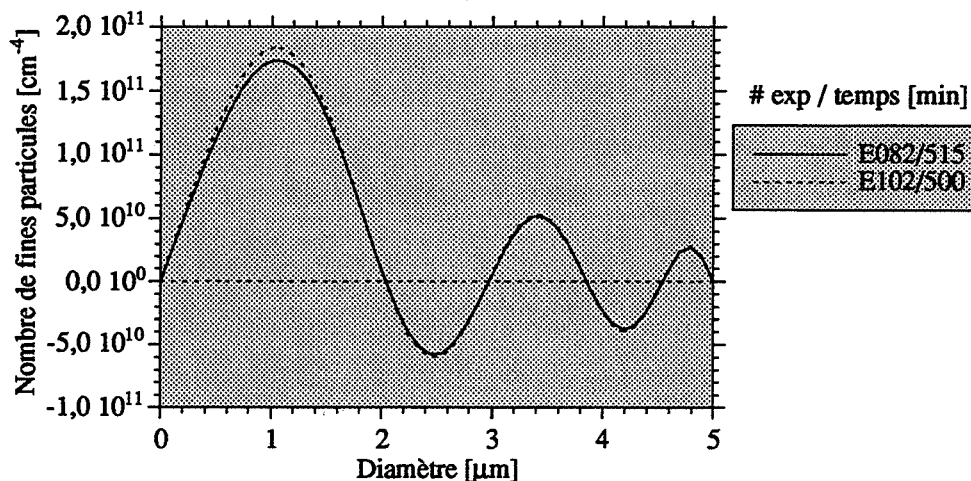
(a) Evolution de la distribution granulométrique en fonction du temps

($m_{T0} = 75g$, $D_{P0} = [500-1000\mu m]$, $N_a = 1200tr/min$).



(b) Comparaison entre deux distributions granulométriques déterminées pour deux expériences faites

dans les mêmes conditions ($m_{T0} = 50g$, $D_{P0} = [500-1000\mu m]$, $N_a = 1300tr/min$).



(c) Comparaison de l'évolution de la classe granulométrique $[0,9-1,0\mu m]$ pour deux expériences faites

dans les mêmes conditions (voir (b)).

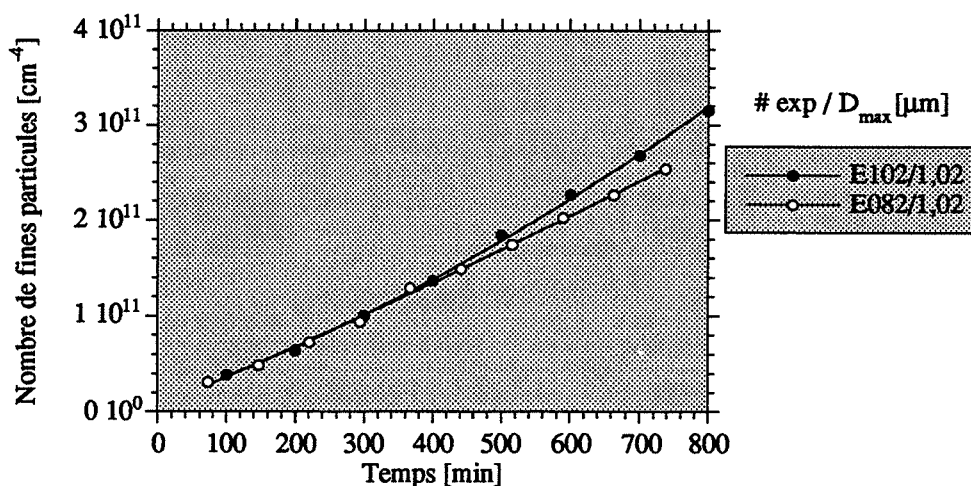


Figure 11.1 : Distributions granulométriques déterminées pour les essais de fragmentation dans l'éthanol ($\gamma = 10$).

Un exemple de l'évolution de la distribution granulométrique calculée est présentée sur la figure 11.1 (a). Celle-ci est la forme générale trouvée pour toutes les distributions calculées : elle comporte un maximum à $1\mu\text{m}$, et aux diamètres plus grands, des oscillations autour de zéro; le nombre des fragments est une fonction croissante du temps. D'après ces calculs, les fragments créés sont bien monodispersés et d'une taille de près de $1\mu\text{m}$.

11.1.3 Répétabilité

Sur la figure 11.1 (b), on présente deux distributions granulométriques calculées à partir des expériences faites dans les mêmes conditions à $t \approx 500\text{min}$. On voit que la forme de la distribution est bien reproductible. Sur la figure 11.1 (c), une comparaison est faite entre ces deux expériences sur l'évolution du nombre des fines particules dans la classe granulométrique de $[0,9-1,0\mu\text{m}]$ en fonction du temps. On voit que l'évolution du nombre des particules est linéaire après 300min. La pente de cette droite est en effet la vitesse de production des germes; pour cette expérience, on trouve :

$$\left(\frac{dn_f}{dt}\right)_{\text{lin}} = 3,92 \pm 0,41 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (11.1)$$

11.1.4 Variation des paramètres de masse et d'agitation

Sur les figures 11.2 et 11.3, l'évolution de la distribution granulométrique en fonction de la masse des cristaux et de la vitesse d'agitation est montrée. Le maximum de la distribution se trouve toujours à $1\mu\text{m}$ et le nombre des particules augmente en général d'une façon analogue à celle observée sur les signaux de turbidité.

11.1.5 Discussion

Compte tenu du manque de données physiques concernant l'indice de réfraction du sulfate de potassium et l'angle d'acceptance en fonction de la longueur d'onde, on n'a pas pu retrouver des distributions granulométriques plus précises que celles présentées ici. Cependant, comme on a vu dans le chapitre quatre, l'effet de l'angle d'acceptance est minimal pour un diamètre de $1\mu\text{m}$ (figure 4.7(b)); la variation de l'indice de réfraction du sulfate de potassium est aussi minimale car le solide n'absorbe pas de lumière (voir la partie 4.1.1). La forme de la distribution est très stable : la valeur choisie pour la contrainte γ et le nombre de particules calculé augmente de façon tout à fait logique par rapport aux signaux de turbidité. La distribution granulométrique laser montre un maximum plutôt à $5\mu\text{m}$ (qui n'est pas très loin) mais cette distribution est basée sur le pourcentage massique et est pénalisée par des problèmes d'échantillonnage des fines particules. Tout cela nous conduit à accepter une valeur de $1\mu\text{m}$ pour le diamètre des fragments les plus fins créés.

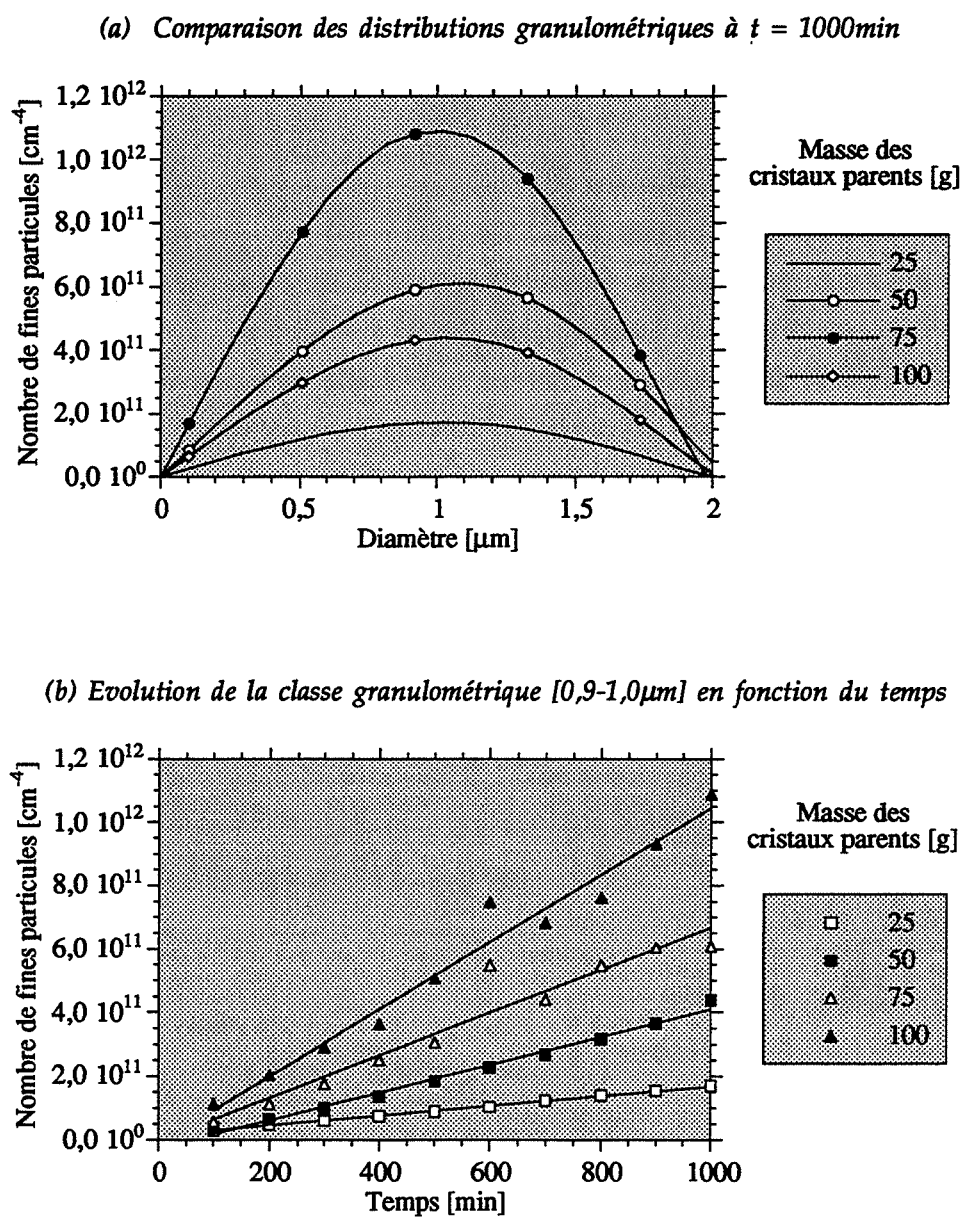


Figure 11.2 : Comparaison des distributions granulométriques déterminées pour une variation de la masse des cristaux parents dans l'éthanol
 $(\gamma = 10, m_{T0} = 25-100\text{g}, D_{p0} = [500-1000\mu\text{m}], N_a = 1300\text{tr/min})$.

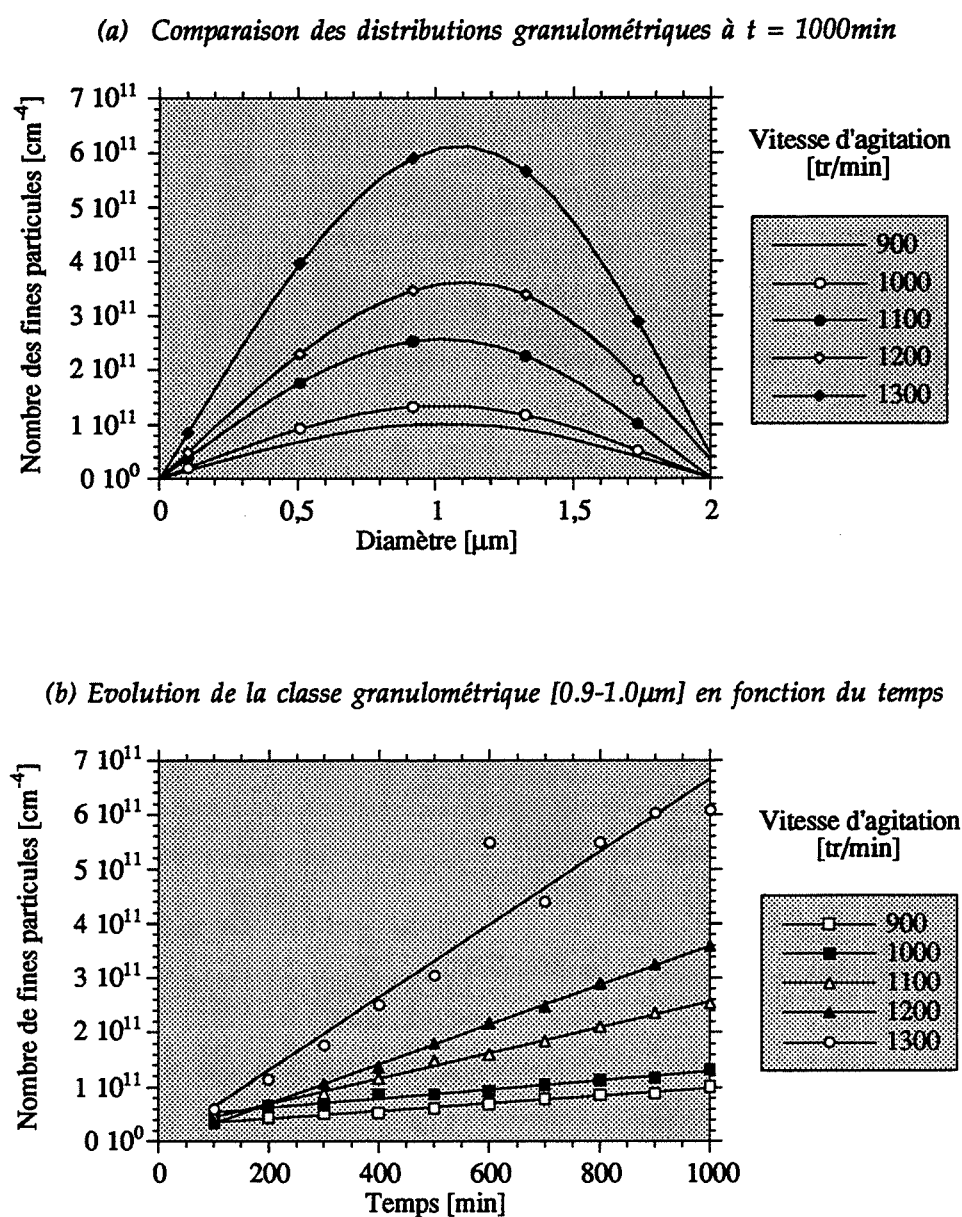


Figure 11.3: Comparaison des distributions granulométriques déterminées pour une variation de la vitesse d'agitation dans l'éthanol
 $(\gamma = 10, m_{T0} = 75\text{g}, D_{P0} = [500-1000\mu\text{m}], N_a = 900-1300\text{tr/min})$.

11.2 ANALYSE QUALITATIVE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

11.2.1 Nature des particules libérées par la fragmentation

11.2.1.1 Fragmentation dans l'éthanol

Les micrographies présentées au chapitre neuf pour les grains parents (figure 9.7) et au chapitre dix pour l'ensemble de l'échantillon prélevé après 1000min (figure 10.7) montrent que la fragmentation s'est traduite de deux manières :

- cassure des arêtes vives des grains parents et arrondissement général; en fait le phénomène est plus visible pour les grains de l'échantillon [500-1000 μm] que pour ceux de l'échantillon [1000-2000 μm] déjà initialement plus arrondis;
- fracture et érosion de la surface des grains qui apparaissent assez abimés et comme "sablés". De nombreux fragments de 0,5 μm à quelques micromètres sont visibles. On ne voit aucun agglomérat consolidé.

Les observations indirectes confirment partiellement ces résultats :

- la distribution granulométrique laser révèle un maximum vers 5 μm et un autre pour de plus grandes tailles (500 μm), voir la figure 10.9. Cependant, il s'agit là de distributions en masse; une distribution en nombre exacerberait la proportion des particules plus petites.
- l'exploitation du spectre $\tau(\lambda_0)$ détaillée dans la partie 11.1 conduit à la distribution présentée sur la figure 11.1 où l'on voit un maximum accusé aux environs de 1 μm quelles que soit les conditions expérimentales (vitesse d'agitation et masse) et l'instant de la mesure (voir les figures 11.5 (a) et (b)).

Il est donc probable que la fragmentation des grains de sulfate de potassium dans l'éthanol consiste en une fracture progressive des coins et arêtes des grains accompagnée d'une production par abrasion à vitesse constante (linéarité de $\tau(t)$) de particules fines (environs 1 μm).

11.2.1.2 Fragmentation dans la solution aqueuse saturée

Les expériences ont été menées seulement sur les grains de l'échantillon [1000-2000 μm]. Après 1000min de séjour dans la cuve, ceux-ci ont le même aspect général arrondi que celui noté dans l'éthanol. Mais, à grossissement plus fort, la surface apparaît bien différente, beaucoup plus lisse et régulière (figure 10.16). Par ailleurs, on ne voit que relativement peu de petites particules libres, mais beaucoup d'agglomérats de 10 à 50 μm formés de particules cimentées entre elles; certains de ces agglomérats semblent liés à la surface des grains parents par des ponts de matière.

La granulométrie laser confirme la prépondérance de particules de 15 à 60 μm selon les conditions d'agitation.

Les spectres $\tau(\lambda_0)$, très plats, sont difficilement analysables mais tout à fait cohérents avec la présence de grosses particules de plus de 10 μm .

La fragmentation du sulfate de potassium dans la solution aqueuse saturée apparaît comme très différente de celle observée dans l'éthanol. Un phénomène d'agglomération accompagné de dissolution - cristallisation ou mûrissement interne (analogue à un frittage) aux agglomérats intervient de manière essentielle. Les caractéristiques hydrodynamiques des deux systèmes sont quasi-identiques mais les petits fragments de 1 à 5 μm créés, dispersés et "vus" par la sonde turbidimétrique dans l'éthanol, sont maintenant pour la plupart englobés dans des agglomérats dont certains restent solidaires des grains parents et d'autres sont libérés pour être à leur tour "vus" par la sonde (voir la figure 11.5 (b)).

11.2.2 Signaux de turbidité

Outre certains aspects déjà discutés en 11.2.1, il faut noter les différences existant entre les valeurs de τ et $d\tau/dt$ obtenues dans l'éthanol d'une part et la solution aqueuse d'autre part (figures 10.6 et 10.14) pour les mêmes conditions d'expérience et d'ensemencement. Le rapport des turbidités est de l'ordre de 5, celui des vitesses est supérieur à 20 en faveur de l'éthanol.

L'origine de ces différences est dans la nature des particules libérées comme le montre un calcul simple mais indicatif; soit m la masse total de fragments créés par attrition; dans l'éthanol, ils sont libérés et apportent à la turbidité une contribution :

$$\tau_{\text{éthanol}} = \pi N_1 r_1^2 Q_1 \quad (11.2)$$

où r_1 est le rayon d'un de ces fragments supposés sphériques et N_1 leur concentration numérique. Leur masse est donnée par :

$$m = \frac{4}{3} \pi r_1^3 N_1 V \rho \quad (11.3)$$

Dans la solution aqueuse, supposons la formation d'agglomérats identiques, de rayon r_2 ; la contribution à la turbidité est alors :

$$\tau_{\text{aq}} = \pi N_2 r_2^2 Q_2 \quad (11.4)$$

avec une masse de :

$$m = \frac{4}{3} \pi r_2^3 N_2 V \rho \quad (11.5)$$

On en déduit :

$$\frac{\tau_{aq}}{\tau_{éthanol}} = \frac{r_1}{r_2} \frac{Q_2}{Q_1} \quad (11.6)$$

Pour évaluer l'ordre de grandeur de ce rapport, examinons le cas particulier $r_1 = 1\mu\text{m}$, $r_2 = 15\mu\text{m}$, alors $Q_1 \approx 4$ et $Q_2 \approx 1$, ce qui conduit à :

$$\frac{\tau_{aq}}{\tau_{éthanol}} = \frac{1}{7,5} \quad (11.7)$$

rapport proche de celui calculé à partir des expériences. L'interprétation des valeurs différentes de $d\tau/dt$ est plus complexe, car elle fait intervenir des modèles cinétiques qui seront détaillés plus loin.

11.2.3 Phénomènes responsables de la fragmentation

Une étude complémentaire des propriétés mécaniques du sulfate de potassium aurait pu certainement apporter des informations utiles quant à la fragmentation des cristaux de sulfate de potassium soumis à diverses contraintes. Nous ne l'avons pas réalisée pour l'instant. L'identification du mécanisme de la fragmentation se fera donc exclusivement à partir des effets constatés de divers paramètres d'étude : taille et masse des cristaux parents et surtout vitesse d'agitation. Pour cela, les résultats théoriques d'origine bibliographiques rassemblés dans le tableau 8.3 seront nos critères de sélection.

Rappelons que dans le cas de la fragmentation dans l'éthanol, la pente $d\tau/dt$, dans sa partie linéaire, a été trouvée de la forme :

$$\frac{d\tau}{dt} \propto N_a^{6,5-7,5} m_{T0}^{1,06-1,4} D_{P0}^z \quad \dots \text{où } z > 0 \quad (11.8)$$

La constance du spectre $\tau(\lambda_0)$ indique la constance de la distribution granulométrique des petits fragments au cours du temps et permet d'assimiler $d\tau/dt$ à B° à un facteur multiplicatif près.

L'identification de la loi $B^\circ(N_a, m_{T0}, D_{P0})$ avec celles présentées dans le tableau 8.3 est rendue difficile par le fait que pour la dépendance de $\bar{\epsilon}$ à l'égard de N_a , nous devons nous contenter d'une loi empirique du type 8.3 soit :

$$\bar{\epsilon} \propto N_a^3 \quad (11.9)$$

Dans ces conditions, la forte valeur de la puissance de N_a (6,5-7,5) indiquerait plutôt un mécanisme du type [Shamlou & coll 1990] (voir la partie 8.3.4.4) avec intervention majeure des interactions fluide - cristal.

Il peut sembler étonnant de trouver dans cette étude des exposants de N_a plus élevés que les valeurs signalées dans les expériences précédentes (tableau 8.2 (a)); cependant, à notre

connaissance, tous les travaux antérieurs ont utilisé des méthodes de comptage externe au réacteur avec probablement un problème d'échantillonnage des très fines particules. Notre méthode, au contraire, est capable de détecter en-ligne toutes les fines particules formées.

Une valeur encore plus forte de l'exposant de N_a est trouvée dans la solution aqueuse; du fait de la complexité du système, une simple confrontation avec les résultats du tableau 8.3 ne peut suffire. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe consacré à la modélisation élémentaire des phénomènes.

Les expériences décrites en 10.1 complétées de quelques observations visuelles donnent des indices sur la circulation des différents types de particules en suspension. On a vu que des particules de $80\mu\text{m}$ (et moins) sont parfaitement maintenues en suspension dès que la vitesse d'agitation dépasse 600tr/min (figure 10.3). On peut en conclure que tous les petits fragments et agglomérats issus de la fragmentation du sulfate de potassium participent de manière homogène à la circulation générale dans la cuve pour les expériences décrites au chapitre dix. Par ailleurs, la figure 10.2 prouve que les petits fragments sont quasi-instantanément dispersés dans le milieu dès qu'ils sont formés.

En revanche, pour les essais de fragmentation, nous avons remarqué que le comportement des cristaux parents ressemble plutôt à la description donnée dans la partie 8.1.2 (voir la figure 8.2). Les cristaux parents sont bien mélangés dans la zone près de l'agitateur et dans la zone annulaire, mais il n'y a qu'une fraction de ces particules qui franchit la partie haute du tube de guidage. Le mélange est donc inhomogène et, dans la zone annulaire, ressemble à un lit fluidisé. La hauteur de ce lit est une fonction de la vitesse d'agitation. La résolution de ce problème n'est pas très simple et dépend de la conception du tube de guidage et des contrepaies.

11.3 MODÈLE CINÉTIQUE MORPHOLOGIQUE GLOBAL

Dans ce paragraphe, nous voudrions proposer une interprétation simple de la forme des courbes $\pi(t)$ obtenues dans les différentes expériences. Le partie 11.4 reviendra sur le sujet en le traitant sous un aspect plus élémentaire.

Les parties linéaires des courbes $\pi(t)$ s'expliquent simplement par une vitesse de production constante de petits fragments engendrés à partir de surfaces constantes.

Les courbes obtenues dans l'éthanol pour les cristaux parents [$500-1000\mu\text{m}$] posent un problème particulier (figure 10.4 par exemple). Ces courbes présentent une première partie accélérée suivie d'une portion linéaire. Nous proposons l'interprétation suivante (voir la figure 11.5 (a)).

Soit H_1 le nombre des chocs (collision cristal-agitateur ou interaction cristal-fluide turbulent) subis par seconde et par unité de surface par un cristal et résultant en la libération d'un petit fragment. Alors, la concentration numérique $n_f(t)$ de ces fragments évolue selon la loi :

$$B^o = \frac{dn_f}{dt} = H_1 \cdot S(t) \quad (11.10)$$

où $S(t)$ est la surface totale de l'ensemble des grains parents. On voit que B^o constant correspond à $S(t)$ constant. C'est bien que ce qui se passe pour les échantillons [1000-2000 μ m] composés de grains initialement arrondis qui gardent apparemment une enveloppe constante par la suite. En revanche, nous avons noté une érosion des arêtes et coins des grains [500-1000 μ m] beaucoup plus anguleux initialement. Cela se traduit par une évolution de $S(t)$ au cours de temps. Supposons qu'à la suite de certains chocs, pas nécessairement les mêmes que précédemment, de gros fragments (coins, écailles, etc.) soient cassés; chacun de ces chocs se traduit donc par la création d'une nouvelle surface libre; supposons que ces chocs soient identiques et créent chaque fois une surface supplémentaire ΔS , et envisageons que seuls les parents initiaux peuvent être ainsi fracturés, mais pas les gros fragments qu'ils libèrent; par ailleurs, considérons que le phénomène s'arrête lorsque les grosses aspérités ont disparu aboutissant ainsi à une surface finale S_∞ (voir la figure 11.5 (a)). On peut modéliser de manière simplifiée ce phénomène de création de surface en écrivant :

$$\frac{dS}{dt} = \begin{cases} H_2 S_0 \Delta S & \dots S(t) < S_\infty \\ 0 & \dots S(t) = S_\infty \end{cases} \quad (11.11)$$

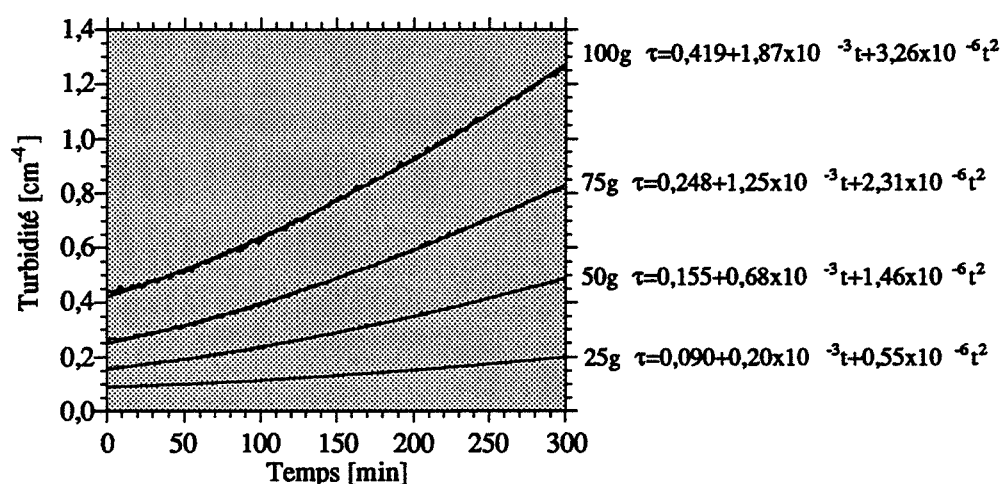
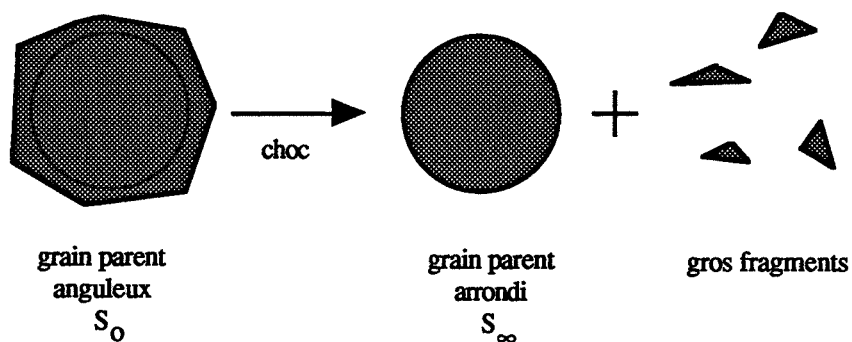


Figure 11.4 : Accord entre le modèle global cinétique et les courbes expérimentales pour l'évolution de la turbidité à 502nm selon une variation de la masse des cristaux parents dans l'éthanol (coefficient de régression > 0,999)

($\gamma = 10$, $m_{T0} = 25-100g$, $D_{P0} = [500-1000\mu m]$, $N_a = 1300tr/min$).

(a) augmentation initiale de surface
(grains parents anguleux [500-1000 μm] dans l'éthanol)



(b) modèle élémentaire de fragmentation (grains parents [1000-2000 μm])

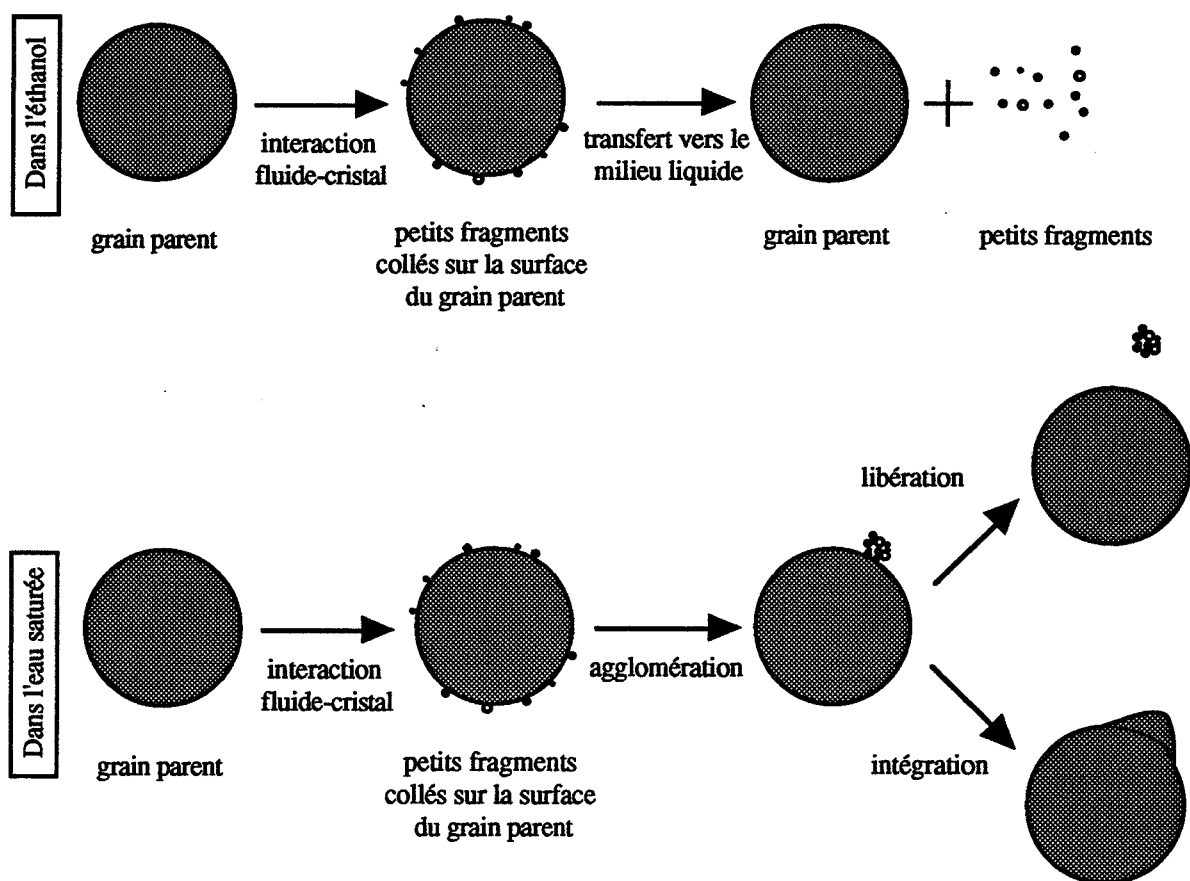


Figure 11.5 : Représentation schématique des mécanismes de fragmentation.

S_0 est la surface initiale des grains parents; H_2 est le nombre des chocs par seconde et par unité de surface initiale résultant en une cassure. H_2 est sans doute de nature très différente de H_1 , en effet les cassures de type 2 font probablement suite à des collisions avec l'agitateur, alors que, nous l'avons vu plus haut, la libération des petits fragments pourrait être induite par le fluide turbulent. Nous allons maintenant exprimer $\tau(t)$. Pour cela, écrivons la proportionnalité entre $\tau(t)$ et $n_f(t)$:

$$\tau(t) = \tau_0 n_f(t) \quad (11.12)$$

où τ_0 est une constante. On a par ailleurs :

$$S(t) = \begin{cases} S_0(1 + H_2 \cdot \Delta S \cdot t) & \dots t / S(t) < S_\infty \\ S_\infty & \dots t / S(t) = S_\infty \end{cases} \quad (11.13)$$

On déduit de 11.11, 11.12 et 11.13 que :

$$\tau(t) = \begin{cases} \tau(0) + H_1 S_0(t + H_2 \cdot \Delta S \frac{t^2}{2}) \tau_0 & \dots S(t) < S_\infty \\ \tau_L + H_1 S_\infty \tau_0 t & \dots S(t) = S_\infty \text{ et } \tau > \tau_L \end{cases} \quad (11.14)$$

On explique ainsi l'existence d'une première partie accélérée des courbes $\tau(t)$. Le lissage présenté sur la figure 11.4 confirme parfaitement la nature parabolique de cette première partie.

11.4 MODÈLE ÉLÉMENTAIRE DE LA FRAGMENTATION DU SULFATE DE POTASSIUM DANS L'ÉTHANOL ET L'EAU SATURÉE

Le modèle proposé repose sur les résultats expérimentaux relatifs aux grains parents dans la gamme [1000-2000 μ m] dont la fragmentation a été réalisée dans les deux solvants. Un schéma sur la figure 11.5 (b) présente les différentes étapes.

11.4.1 Comportement dans l'éthanol

Dans l'éthanol la fragmentation se décompose en deux étapes :

- *formation de petits fragments suite à l'interaction fluide turbulent-cristal* : ces cristaux restent à la surface, dans un premier temps. La vitesse de formation v_f des fragments sera supposée constante :

$$v_f = K_1 \quad (11.15)$$

où K_1 est une constante dépendant des conditions hydrodynamiques;

- *transfert du fragment de la surface du grain parent au fluide :*
en appelant n_L (v_0), le nombre de fragments de volume v_0 par unité de volume liquide et v_L la vitesse de transfert, nous pouvons écrire :

$$v_L = \frac{dn_L}{dt} = K_2 n_f \quad (11.16)$$

où K_2 est une constante dépendant des conditions hydrodynamiques.

Le nombre n_f de fragments à la surface du grain parent par unité de surface de celui-ci obéit alors à l'équation :

$$\frac{dn_f}{dt} = v_f - \alpha' v_L = K_1 - \alpha' K_2 n_f \quad (11.17)$$

où α' est le rapport du volume du liquide à la surface totale des grains parents. Les observations microscopiques montrant que n_f est pratiquement nul à $t = 0$, la solution de l'équation précédente est :

$$\ln \left| 1 - \alpha' \frac{K_2}{K_1} n_f \right| = -\alpha' K_2 t \quad (11.18)$$

$$\text{soit} \quad n_f = \frac{K_1}{\alpha' K_2} (1 - e^{-\alpha' K_2 t}) \quad (11.19)$$

Supposant que les fragments ont tous la même taille (volume v_0) la turbidité est égale à :

$$\tau = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} n_L \quad (11.20)$$

par conséquent :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{K_1}{\alpha'} (1 - e^{-\alpha' K_2 t}) \quad (11.21)$$

en conclusion, quand la durée de l'érosion est nettement supérieure à $(\alpha' K_1)^{-1}$, la concentration surfacique en fragment est sensiblement constante et égale à $K_1 / (\alpha' K_2)$, la vitesse de croissance de la turbidité est constante et l'on a :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{K_1}{\alpha'} \quad (11.22)$$

11.4.2 Comportement dans la solution aqueuse saturée

Dans l'eau saturée, aux étapes précédentes, s'ajoutent :

- *l'agglomération des fragments à la surface des grains parents :*

l'agglomération à la surface est beaucoup plus probable que l'agglomération des fragments dans le liquide (qui sont peu en nombre et très dispersés). L'évolution de la concentration surfacique des grains de volume v est alors donnée par la vitesse d'agglomération $v_a(v)$:

$$v_a(v) = \frac{K_3}{2} \int_0^v n_f(v-\tilde{v})n_f(\tilde{v})d\tilde{v} - K_3 n_f(v) \int_0^\infty n_f(\tilde{v})d\tilde{v} \quad (11.23)$$

où K_3 est le noyau d'agglomération, que nous supposons constant et indépendant des conditions hydrodynamiques.

- *la fixation ou l'intégration de certains fragments à la surface de grains parents :*
cette étape, très voisine de la précédente quant à sa nature, peut être traduite mathématiquement par la relation :

$$v_i = -K_4 n_f \quad (11.24)$$

où v_i est la vitesse d'intégration des fragments. K_4 est une constante indépendante des conditions hydrodynamiques.

L'évolution de la concentration surfacique n_f des grains de volume v est donc donnée par un bilan de population :

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} = v_f - \alpha' v_L + v_a + v_i \quad (11.25)$$

n_f dépend de v et t ; la vitesse de formation v_f ne concerne que les grains "élémentaires" de volume v_0 . Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} = K_1 \delta(v - v_0) - \alpha' K_2 n_f + \frac{K_3}{2} \int_0^v n_f(v-\tilde{v})n_f(\tilde{v})d\tilde{v} - K_3 n_f(v) \int_0^\infty n_f(\tilde{v})d\tilde{v} - K_4 n_f \quad (11.26)$$

avec $n_f = 0$ à $t = 0$ pour toute valeur de v . δ est une fonction de Dirac centrée en v_0 . La solution de l'équation précédente est obtenue sous forme discontinue (annexe C) :

$$n_f(v_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} \varphi^{1/2} \quad (11.27)$$

$$\text{et} \quad n_f(nv_0) = \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} \frac{1.3.5...(2n-3)}{2.4.6...2n} \varphi^{n-1/2} \quad \dots n > 1 \quad (11.28)$$

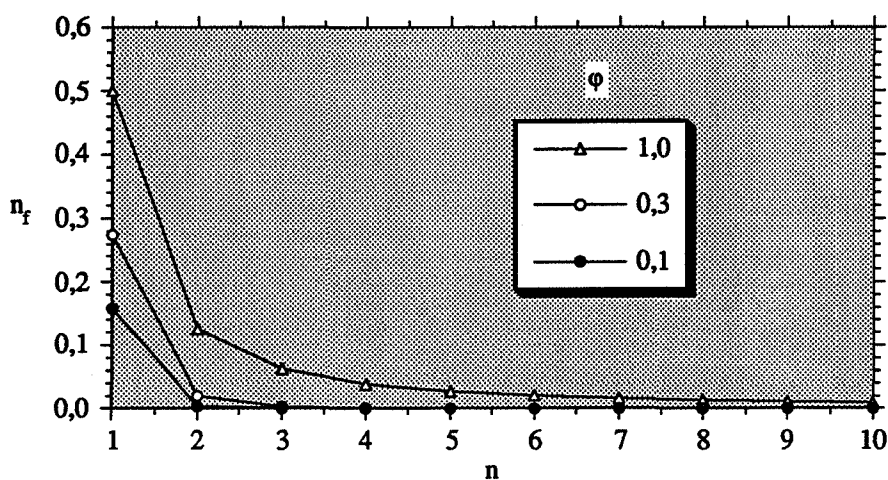


Figure 11.6 : Evolution de la distribution granulométrique simulée en nombre de fines particules

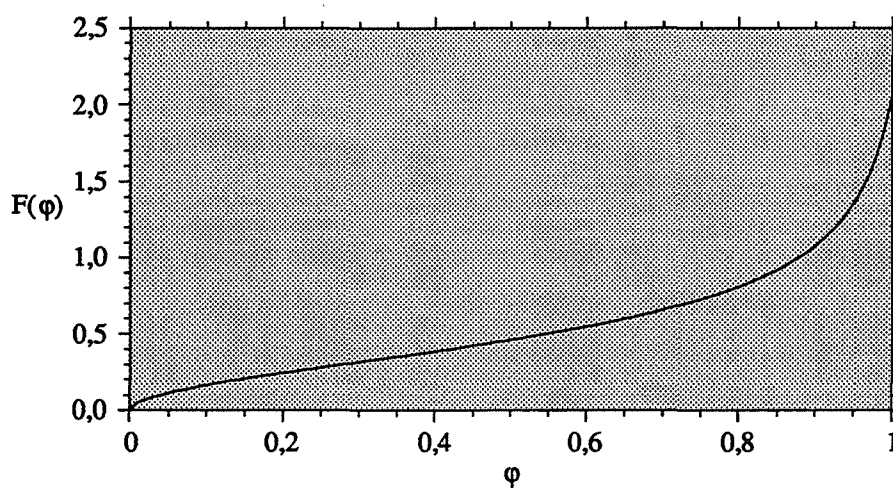


Figure 11.7 : Representation de la fonction $F(\varphi)$, équation 11.31.

avec

$$\varphi = \left(1 + \frac{(\alpha K_2 + K_4)^2}{2K_1 K_3} \right)^{-1} \quad (11.29)$$

qui conduit à la vitesse d'évolution de la turbidité :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} K_2 F(\varphi) \quad (11.30)$$

avec

$$F(\varphi) = \sum_{n=2}^{\infty} \left\{ n^{2/3} \frac{1.3.5...(2n-3)}{2.4.6...2n} \varphi^{n-1/2} \right\} + \frac{\varphi^{1/2}}{2} \quad (11.31)$$

Dans l'éthanol, où il n'y a pas d'agglomération ou d'intégration dans le grain parent, K_1 et K_4 sont nulles; φ tend vers 0 et $F(\varphi)$ vers $\varphi^{1/2} / 2$. On retrouve alors le résultat précédent :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{K_1}{\alpha} \quad (11.32)$$

La figure 11.7 représente la courbe de $F(\varphi)$. On constate que ses variations sont relativement douces. Dans l'eau saturée, si la constante d'agglomération K_3 est grande, en particulier devant la constante d'intégration, φ tend vers 1. Nous en déduisons que :

$$\frac{d\tau}{dt} \approx Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} K_2 F(1) \quad (11.33)$$

Nous pouvons en conclure que :

- dans l'eau saturée, la vitesse d'évolution de la turbidité est plus petite (effet de K_3 , qui est élevée) que dans l'éthanol.
- les constantes K_1 et K_2 dépendent probablement de la même façon des conditions hydrodynamiques. La fragmentation étant due principalement à l'interaction entre le fluide turbulent et les cristaux nous pouvons écrire les proportionnalités suivantes :

$$K_1 \propto K_2 \propto \bar{\epsilon}^2 \propto N^6 \quad (11.34)$$

Ce raisonnement nous conduit à :

$$\frac{d\tau}{dt} \propto K_1 \propto N^6 \quad \dots \text{ dans l'éthanol} \quad (11.35)$$

$$\frac{d\tau}{dt} \propto K_2 K_1^{1/2} \propto N^9 \quad \dots \text{ dans l'eau saturée} \quad (11.36)$$

Ces résultats sont sensiblement en accord avec l'expérience : en effet, les exposants sont $7 \pm 0,5$ dans l'éthanol et près de 11 dans l'eau saturée.

La figure 11.6 représente la distribution granulométrique en nombre des fines particules (équations 11.27 et 11.28) pour différentes valeurs du paramètre φ . Celle relative à $\varphi = 1$ correspond à une agglomération importante. Comme nous l'avons signalés, il est difficile à l'heure actuelle, de la comparer à la distribution expérimentale.

11.5 PERSPECTIVES

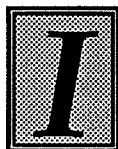
Plusieurs voies sont maintenant ouvertes pour compléter et étendre cette étude :

- la caractérisation optique et mécanique des cristaux de sulfate de potassium;
- la modélisation de l'effet de la masse et taille des cristaux parents;
- la caractérisation hydrodynamique de la cuve TGC par exemple anémométrie laser à effet Doppler;
- l'utilisation de la sonde turbidimétrique dans un cristalliseur MSMR en continu pour étudier la germination primaire / secondaire ou l'agglomération / mûrissement d'Ostwald.

chapitre

Douze

*Conclusion
à l'Étude sur la
Fragmentation des
Cristaux en Suspension*



Il est connu depuis longtemps que les phénomènes de fragmentation des cristaux en suspension interviennent de manière essentielle dans les processus de germination secondaire. En revanche, une bonne connaissance de leurs mécanismes fondamentaux et une modélisation exacte de l'influence de paramètres manquent. Les travaux publiés utilisent des techniques d'analyse granulométrique *ex situ* qui entraînent des problèmes d'échantillonnage des particules et ne facilitent pas l'interprétation. Notre objectif final a été de développer un moyen de détermination *in situ* de la granulométrie des fines particules et de l'appliquer au suivi de la production de germes dans un cristalliseur agité.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons mis en place les éléments nécessaires à la mise au point d'une méthode granulométrique en ligne, en l'occurrence la turbidimétrie spectrale :

- une connaissance expérimentale générale du problème a été acquise sur des systèmes modèles (suspensions de latex) dont nous avons étudié les propriétés de diffusion de la lumière;
- nous avons développé parallèlement un ensemble complet de logiciels pour calculer des facteurs d'efficacité d'extinction et, ensuite déterminer une distribution granulométrique à partir d'un spectre de turbidité. Il est ainsi possible de déterminer la distribution granulométrique d'une suspension dont les grains ont une taille moyenne submicronique / micronique. Une bonne connaissance de l'indice relatif de réfraction et de l'angle d'acceptance en fonction de la longueur d'onde augmente considérablement la qualité des résultats.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la fragmentation de cristaux de sulfate de potassium mis en suspension dans un cristalliseur fermé et agité. Cela a été effectué à l'aide d'une sonde turbidimétrique plongée directement dans la phase liquide. Le comportement de ces cristaux dans deux milieux a été examiné: une solution aqueuse et l'éthanol.

Le cristalliseur de 2,8l est équipé d'un tube de guidage, de trois contrepales et d'un fond profilé pour assurer un bon mélange de la suspension. Chaque essai a été suivi *in-situ* en utilisant une sonde turbidimétrique / granulométrique qui mesure le spectre turbidimétrique (entre 200 et 800nm) en temps réel.

Nous avons trouvé expérimentalement qu'après un certain temps, l'évolution de la turbidité est linéaire en fonction du temps. L'effet de la masse des cristaux parents, de la vitesse d'agitation et de la taille des cristaux parents sur la production des fines particules a été déterminé :

- en milieu non-solvant (éthanol) :

$$B^{\circ} \propto \left. \frac{d\tau}{dt} \right|_{\lambda_0=502\text{nm}, \text{lin}} \propto N_a^{6,5-7,5} m_{T0}^{1,0-1,4} D_{p0}^{0,95-1,10}$$

- en milieu solvant (solution aqueuse saturée) :

$$B^{\circ} \propto \left. \frac{d\tau}{dt} \right|_{\lambda_0=502\text{nm}, \text{lin}} \propto N_a^{11,2} m_{T0}^{0,3}$$

sachant que la vitesse de germination est proportionnelle à $(d\tau/dt)_{\text{lin}}$ pour une forme de distribution granulométrique constante. L'évolution de la turbidité dans la solution aqueuse saturée est toujours beaucoup plus faible que dans l'éthanol, et montre que les grains libérés sont moins nombreux et plus gros. Le spectre turbidimétrique dans l'éthanol a été assez riche et indique que les cristaux fragments sont monodisperses et que leur taille est proche de $1\mu\text{m}$ (la taille de ces cristaux est indépendante de la masse des cristaux parents et de la vitesse d'agitation). Dans la solution saturée, le spectre est toujours très plat, ce qui est caractéristique d'une suspension très polydisperse.

Des observations faites au microscope électronique à balayage ont montré que les cristaux parents sont arrondis après les essais de fragmentation, et cela dans les deux liquides. Dans le cas de l'éthanol, la surface des cristaux montre beaucoup de fractures, mais dans la solution saturée la surface est très régulière. Les fines, dans la solution aqueuse, sont presque toujours cimentées sur la surface des plus grosses particules.

Nous avons développé un modèle cinétique global qui explique la forme de l'évolution turbidimétrique en fonction du temps par l'augmentation de la surface libre des grains. Ce modèle est en bon accord avec les expériences. Nous le complétons en proposant un modèle basé sur un bilan de population (interaction fluide turbulent - cristal; agglomération des fines sur la surface du cristal parent; intégration du fragment au cristal parent ou passage de celui-ci dans la phase liquide) qui tient compte des observations microscopiques et explique l'influence de la vitesse d'agitation dans les deux milieux.

L'utilisation de la sonde turbidimétrique dans un tel contexte présente donc plusieurs avantages, tels que la possibilité de mesures *in situ*, rapides et sensibles, de taille de particules dans une tranche granulométrique basse (autour de $1\mu\text{m}$). Nous avons montré dans ce mémoire que même le signal brut de turbidité peut donner des informations intéressantes sur l'évolution solide / liquide. Dans le cas de l'éthanol, où un calcul granulométrique est possible, la sonde se montre d'une grande utilité. Dans le cas de la solution aqueuse, l'usage d'une telle sonde en parallèle avec des observations au microscope électronique et au granulomètre laser nous permet de tirer des conclusions essentielles sur l'évolution d'un système proche de celui d'un cristalliseur industriel.

Références Bibliographiques

L RÉALISATION D'UN CAPTEUR GRANULOMÉTRIQUE

Adby PR & Demster MAH 1974

Introduction to optimization methods

Chapman and Hall, Londres

Abramowitz M & Stegun IA 1972 (editeurs)

Handbook of mathematical functions

10e édition, Dover Publications Inc., New York

Ahrenkiel RK 1971

Modified Kramer-Kronig analysis of optical spectra

J. Op. Soc. Am. 61 pp. 1651-1655

Borhen CF & Huffman DR 1983

Absorption and scattering of light by small particles

Wiley-Interscience, New York

Bott SE & Hart WH 1991

Extremely wide dynamic range, high resolution particle sizing by light scattering

dans [Provder 1991] ch. 7

Brandolin A, Garcia-Rubio LH, Provder T, Kiechler ME & Kuo C 1991a

Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques

dans [Provder 1991] ch. 2

Brandolin A & Garcia-Rubio LH 1991b

On-line particle size distribution measurements for latex reactors

dans [Provder 1991] ch. 4

Cournil M, Crawley GM & Di Benedetto D 1990

Turbidimeter/multicomponent colorimeter for in-line industrial analysis

Article et communication orale à Opto '90, Paris, mai 1990, pp. 78-86

Cournil M & Crawley GM 1991

Utilisation de capteurs turbidimétriques pour la caractérisation in-situ de certaines étapes de processus de cristallisation

Récents progrès en Génie des Procédés, Compiègne, sept. 1991 5 p.13

Cournil M, Di Benedetto D & Crawley GM 1992

Particle size analysis of suspensions of fine particles using spectral turbidity measurements

Poster à PittCon '92, Nouvelle Orléans, mars 1992

Crawley GM 1991

Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales

DEA de Genie de procédés, Ecole des Mines de St.-Etienne, juin 1991

Crump JG & Seinfeld JH 1982

A new algorithm for inversion of aerosol size distribution data

Aerosol Sci. Technol. 1 pp. 15-34

Deepak A & Box MA 1978a

Forward scattering corrections for optical extinction measurements in aerosol media. 1. Monodispersions

App. Optics 17 pp. 2900-2907

Deepak A & Box MA 1978b

Forward scattering corrections for optical extinction measurements in aerosol media. 2. Polydispersions

App. Optics 17 pp. 3169-3176

Di Benedetto D, Cournil M, Crawley GM & Poyet JP 1991

In-line spectral analysis for multicomponent analysis and particle sizing

Poster à PittCon '91, Chicago, mars 1991

Di Benedetto D, Crawley GM & Poyet JP 1991

Multicomponent FIA and in-line PSD analysis using a photodiode array spectrophotometer with fibre optic sensors

Poster à PittCon '91, Chicago, mars 1991

Di Benedetto D, Fenney M, Poyet JP & Crawley GM 1992

Multicomponent analysis by direct and flow injection analysis with a linear photodiode array colorimeter : applications to electroplating baths and effluents

Poster à PittCon '92, Nouvelle Orléans, mars 1992

Eliçabe GE & Garcia-Rubio LH 1989

Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques

J. Coll. Interface Sci. 129 pp. 192-200

Fleury P & Mathieu JP 1968

Images Optiques

4e édition, Editions Eyrolles, Paris

Golub GH, Heath M & Wahba G 1978

Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter

Technometrics 21 pp. 215-223

Gossen PD & MacGregor JF 1993

On - line particle diameter for poly (vinyl acetate) latex using specific turbidimetry method

J. Coll. Interface Sci. 160 pp. 24-38

- Hale GM & Querry MR 1973
Optical constants of water in the 200nm - 200µm wavelength region
App. Optics 12 pp. 555-563
- Huglin MB 1972 (editeur)
Light scattering from polymer solutions
Academic Press, New York
- Inagaki T, Arakawa ET, Hamm RN & Williams MW 1977
Optical properties of polystyrene from the near - infrared to the X-ray region and convergence of optical sum rules
Phys. Rev. B 15 pp. 3243-3253
- Ishimaru A 1978
Wave propagation and scattering in random media
Vols. 1 et 2, Academic Press, San Diego
- Kerker M 1969
The scattering of light and other electromagnetic radiation
Academic Press, New York
- Kourti T, MacGregor JF & Hamielec AE 1991a
Turbidimetric techniques. Capability to provide the full particle size distribution
dans [Provder 1991] ch. 1
- Kourti T & MacGregor JF 1991b
Particle size determination using turbidimetry. Capabilities, limitations and evaluation for on - line applications
dans [Provder 1991] ch. 3
- Lentz JL 1976
Generating Bessel functions in Mie scattering calculations using continued fractions
App. Optics 15 pp. 668-671
- Maxim LD, Klein A, Meyer ME & Kuist CH 1969
J. Polym. Sci. Part C, 27 p.195
- Meehan EJ & Beattie WH 1960
J. Phys. Chem. 64 p. 1006
- Melik DH & Fogler HS 1983
Turbidimetric determination of particle size distributions of colloidal systems
J. Coll. Interface Sci. 92 pp. 161-179
- Mie G 1908
Beiträge zur Physik trüber Medien speziell kolloider Metalllösungen
Annalen der Physik, 25

- Milham ME, Frickel RH, Embury JF, Anderson DH 1981
Determination of optical constants from extinction measurements
 J. Opt. Soc. Am. 71 pp. 1099-1106
- Pendorf RB 1957
New tables of total mie scattering coefficients for spherical particles of real refractive indexes ($1,33 \leq m \leq 1,5$)
 J. Opt. Soc. Am. 47 p. 896
- Phillips DLJ 1962
A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind
 Assoc. Comput. Mach. 2 pp. 84-97
- Provder T 1991 (editeur)
Particle size distribution II : Assessment and characterization
 ACS symposium series, Washington
- Tontrup C 1994
Retrodiffusion de la lumière par des suspensions chargées : une étude expérimentale, théorique et numérique
 Studienarbeit Ecole des mines de St.-Etienne/TU Berlin
- Twomey S 1977
Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements
 Elsevier, New York
- Van de Hulst HC 1957
Light scattering by small particles
 John Wiley, New York
- Wiscombe WJ 1980
Improved Mie scattering algorithms
 J. Opt. Soc. Am. 19 pp. 1505-1509
- Yamamoto G & Tanaka M 1968
Determination of aerosol size distribution from spectral attenuation measurements
 App. Optics 8 pp. 447-453
- Zollars RL 1980
Turbidimetric method for on-line determination of latex particle number and particle size distribution
 J. Coll. Interface Sci. 74 pp. 163-172

II. FRAGMENTATION DES CRISTAUX EN SUSPENSION

Bemrose CR & Bridgwater J 1987

A review of attrition and attrition test methods

Powder Technol. 49 pp. 97-126

Berglund KA & de Jong EJ 1990

The calculation of growth and nucleation kinetics from MSMPR crystallizer data including growth rate dispersion

Sep. Technol. 1 pp. 38-45

Blinichev VN, Strel'tsov VV & Lebedeva ES 1968

An investigation of the size reduction of granular materials during their processing in fluidized beds

Intern. Chem. Eng. 8 pp. 615-618

Boistelle R 1982

Impurity effects in crystal growth from solution

dans [Mutaftschiev 1982] pp. 621-638

Burton WK, Cabrera N & Frank FC 1951

The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces

F. C. Phil. Trans. Roy. Soc. 243 p. 299

Chernov AA 1961

Sovjet Phys. Usp. 4 p.129

Chemini R 1992

Analyse des mécanismes d'attrition dans un cristalliseur. Discrimination des chocs cristaux - parois par un test

Thèse doctorale, Instiut National Polytechnique de Toulouse, Déc. 1992

Chemini R, Biscans B, Guiraud P & Laguerie C 1993

Attrition in crystallizers : discrimination of attrition mechanism by a specific test

dans [Synowiec 1993] pp. 4.3-4.11

Chianese A, di Berardino F & Jones A 1993

On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer

Chem. Engng. Sci. 48 pp. 551-560

Conti R & Nienow AW 1980

Particle abrasion at high solid concentrations in stirred vessels-II

Chem. Engng. Sci. 35 pp. 543-547

Cournil M & Gohar P 1989

Thermodynamic model of supersaturated liquid solutions : application to the homogeneous nucleation of potassium sulfate

J. Coll. Interface Sci. 132 pp. 188-199

Crawley GM & Cournil M 1993

Interêt d'un capteur turbidimétrique pour les déterminations granulométriques dans le domaine de la cristallisation

Article et poster pour le 4e congrès français de génie de procédés, Grenoble, sept. 1993.

Edwards MF 1985

Mixing of low viscosity liquids in stirred tanks

dans [Harnby & coll 1985] ch. 8

Franke B 1992

Cristallisation industrielle - réalisation d'un cristalliseur MSMPR en continu et étude de la nucléation secondaire due à l'attrition des cristaux

Diplomarbeit, Ecole des Mines de St-Etienne, mars 1992

Garside J & Davey RJ 1980

Secondary contact nucleation kinetics, growth and scale-up

Chem. Eng. Commun. 4 pp. 393-424

Garside J 1985

Industrial crystallization from solution

Chem. Engng. Sci. 40 pp. 3-26

Garside J, Davey RJ & Jones AG 1991a (editeurs)

Advances in industrial crystallization

Butterworth-Heinmann Ltd., Oxford (UK)

Garside J 1991b

The role of transport processes in crystallization

dans [Garside & coll 1991a] pp. 92-104

Grootscholten PAM, Asselbergs CJ & de Jong EJ 1981

Secondary nucleation

dans [Jancic & de Jong 1982] pp. 61-69

Harnby N, Edwards MF & Nienow AW 1985 (editeurs)

Mixing in the process industries

Butterworths, London

Heffels SK & de Jong EJ 1990

Effect of nuclei storage and growth rate dispersion on the transient behaviour of continuous crystallizers

Chem. Eng. Technol. 13 pp. 63-71

Hinze JO 1975

Turbulence

2ème édition, McGraw-Hill, New York

Jancic SJ & de Jong EJ 1979 (editeurs)

Industrial crystallization (7th Symposium, sept. 1978)

North-Holland Publishing Company, Amsterdam

- Johnson RT, Rousseau RW & McCabe WL 1972
 AIChE symposium series 68
- Jones AG 1991
Design and performance of crystallization systems
 dans [Garside & coll 1991a] pp.213-228
- Kalleman & Willstätter 1932
 Naturwissenschaften 20 p.952
- Klein JP 1991
Chemical reaction engineering models and their application to crystallisation crocesses
 dans [Garside & coll 1991a] pp.182-196
- Kuboi R, Nienow AW & Conti R 1984
Mechanical attrition of crystals in stirred vessels
 dans [Jancic & de Jong 1985] pp.211-216
- Levich VG 1962
Physicochemical hydrodynamics
 Printice-Hall Inc, Englewood Diffs, NJ.
- MacTaggart RS, Nasr-el-Din HA, Masliyah JH 1993
Sample withdrawal from a slurry mixing tank
 Chem. Ing. Sci. 48 pp. 921-931
- Masy JC 1991a
Agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide
 Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne
- Masy JC & Cournil M 1991b
Using a turbidimetric method to study the kinetics of agglomeration of K_2SO_4 in a liquid system
 Chem. Eng. Sci. 46 pp. 693-701
- Mazzarota B 1992
Abrasion and breakage phenomena in agitated crystal suspensions
 Chem. Engng. Sci. 47 pp. 3105-3111
- Mazzarota B 1992
Fragment generation in mechanically stirred crystallizers
 dans [Synowiev 1993] pp.4.35-4.40
- Mersmann A, Sangl R, Kind M & Pohlisch J 1988
Attrition and secondary nucleation in crystallizers
 Chem. Eng. Technol. 11 pp. 80-88
- Mersmann A, Angerhöfer M, Gutwald T, Sangl R & Wang S 1992
General prediction of median crystal sizes
 Sep. Technol. 2 pp. 85-97

Mersmann A 1993

Design of crystallizers from first principles ?

dans [Synowiec 1993] pp.5.3-5.11

Moiset P 1980

Théories émises pour le calcul de l'énergie de broyage

dans Séminaire sur la fragmentation, Collège International des Sciences de la Construction, Saint- Rémy-lès-Chevreuses, déc. 1978, pp. 69-82

Mullin JW 1976a

Crystallizer design and operation, industrial crystallization

dans [Mullin 1976b] pp. 291-302

Mullin JW 1976b (editeur)

Industrial crystallization (6th Symposium, Usti nad Labem (Czechoslovakia), sept. 1975)

Plenum Press, New York

Mutaftschiev M 1982 (editeur)

Interfacial aspects of phase transformations

Reidel, Dordrecht

Mydlarz J & Jones AG 1990

On modelling the size - dependent growth rate of potassium sulphate in an MSMPR crystallizer

Chem. Eng. Commun. 90 pp. 47-56

Nielsen AE 1964

Kinetics of precipitation

Pergamon, London

Nienow AW & Conti R 1978

Particle abrasion at high solid concentrations in stirred vessels

Chem. Engng. Sci. 33 pp. 1077-1086

Nienow AW, Edwards MF & Harnby N 1985a

Introduction to mixing problems

dans [Harnby & coll 1985] ch.1

Nienow AW 1985b

The suspension of solid particles

dans [Harnby & coll 1985] ch.16

Nyvt J & Zacek S 1989 (editeurs)

Industrial crystallization (10th Symposium, Bechyne (Czechoslovakia), sept. 1987)

Elsevier Science Publishers, Amsterdam

Offerman H & Ulrich J 1984

On the growth behaviour of hurt and unhurt crystals of different sizes

dans [Jancic & de Jong 1985] pp.211-216

Ottens EPK & de Jong EJ 1973

A model for secondary nucleation in a stirred vessel cooling crystallizer
Ind. Eng. Chem. Fundam. 12 pp. 179-184

Overbeek JTG 1984

Powder technology 37 p. 195

Paramathan BK & Bridgwater J 1983a

Attrition of solids - I. Cell development
Chem. Engng. Sci. 38 pp. 197-206

Paramathan BK & Bridgwater J 1983b

Attrition of solids - II. Material behaviour and kinetics of attrition
Chem. Engng. Sci. 38 pp. 207-224

Perry RH & Green D 1984 (editeurs)

Perry's chemical engineers handbook
6ème édition (internationale), McGraw-Hill, New York

Ploß R & Mersmann A 1989

A new model of the effect of stirring intensity on the rate of secondary nucleation
Chem. Eng. Technol. 12 pp. 137-146

Pohlisch J & Mersmann A 1988

The influence of stress and attrition on crystal size distribution
Chem. Eng. Technol. 11 pp. 40-49

Randolf AD & Larson MA 1988

Theory of particulate processes.
2ème édition, Academic Press, New York

Rousseau RW, Craig S & McCabe L 1978

Formation, survival and growth of nuclei from secondary nucleation
dans [Jancic & de Jong 1979] pp. 19-25

Rushton JH, Costich EW & Everett HJ 1950

Power characteristics of mixing impellers, part I
Chem. Eng. Prog. 46 pp. 395-404

Saint-Raymond H, Gruy F, Crawley GM, Cournil M, Valdivieso F & Goeuriot P 1993

Study of the dispersion of alumina by turbidimetry
Poster à Powders and grains '93, Birmingham, juillet 1993

Schönert K 1980

Bases physiques de la comminution
dans Séminaire sur la fragmentation, Collège International des Sciences de la Construction, Saint- Rémy-lès-Chevreuses, déc. 1978, pp. 69-82

Shamlou PA, Jones AG & Djamarani K 1990

Hydrodynamics of secondary nuclei in suspension crystallization
Chem. Engng. Sci. 45 pp. 1405-1416

- Shockey DA, Curran DR, Seaman L, Rosenberg JT & Petersen CF 1974
Fragmentation of rock under dynamic loads
Int. J. Rock. Mech. Sci. 11 pp. 303-317
- Smoluchowski M (Von) 1917
Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen
Phys. Chem. 92 pp. 129-166
- Southwell R 1936
An introduction to the theory of elasticity
Clarendon Press, Oxford
- Synowiec P 1993a
Hydraulic operations conditions of the DTM crystallizer
dans [Synowiec 1993b] pp. 5.121-5.126
- Synowiec P 1993b (editeur)
Industrial crystallization (12th Symposium, Warsaw (Poland), sept. 1993)
Proceedings du congrès
- Synowiec P, Jones AG & Shamlou PA 1993c
Crystal break-up in dilute turbulently agitated suspensions
Chem. Engng. Sci. 48 pp. 3485-3495
- Triboulet P & Cournil M 1992a
Growth of potassium dihydrogen phosphate crystals nucleated in the presence of aluminium (III)
J. Crystal Growth, 118 pp. 231-242
- Triboulet P, Cournil M & Crawley GM 1992b
Secondary nucleation of potassium dihydrogen phosphate (KDP) : interest of a turbidimetric study
Powder technol. 73 pp. 195-202
- Ulrich J, Ueno T & Toyokura K 1985
On the problem of the "effective" secondary nuclei
Chem. Engng. Sci. 40 pp. 1245-1250
- Verwey EJW & Overbeek JTG 1948
Theory of the stability of biophobic colloids
Elsevier, Amsterdam
- Wang S & Mersmann A 1992
Initial-size-dependent growth rate dispersion of attrition fragments and secondary nuclei
Chem. Engng. Sci. 47 pp. 1365-1371
- Yuregir KR, Ghadiri M & Clift R 1987
Impact attrition of sodium chloride crystals
Chem. Engng. Sci. 42 pp. 843-853

Calcul des Coefficients d'Extinction de Mie

CALCUL DE FONCTIONS DE BESSEL D'ORDRE DEMI-ENTIER

ALGORITHME POUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION À PARTIR DE LA THÉORIE DE MIE

CALCULS SUPPLÉMENTAIRES À PARTIR DE LA THÉORIE DE MIE

**Les fonctions angulaires d'intensité
La pression de la radiation**

PROGRAMMATION DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION : QCALC.PAS

**Présentation du logiciel QCALC.PAS
Exemples de calcul**

A.1 CALCUL DE FONCTIONS DE BESSEL D'ORDRE DEMI-ENTIER

L'équation différentielle suivante est une forme de l'équation de Bessel qui possède des solutions connues sous le nom de fonctions cylindriques d'ordre demi-entier $Z_n(z)$:

$$\frac{d^2 Z_n(z)}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dZ_n(z)}{dz} + \left[1 - \frac{n(n+1)}{z^2} \right] Z_n(z) = 0 \quad (\text{A.1})$$

Comme une équation différentielle de deuxième ordre, elle a deux solutions indépendantes : la fonction de Bessel $J_{n+1/2}(z)$ et la fonction de Neumann $N_{n+1/2}(z)$, chacune d'ordre $n+1/2$ et d'argument z . L'équation A.1 est similaire à l'équation radiale qui intervient dans la résolution des équations de Maxwell pour le problème de Mie (diffusion par une sphère) [Kerker 1969].

Pour le calcul des fonctions de Bessel, l'algorithme suivant a été réalisé par [Lentz 1976]. Il utilise la formule récursive :

$$J_{n-1}(z) + J_{n+1}(z) = \frac{2n}{z} J_n(z) \quad (\text{A.2})$$

et les fonctions élémentaires :

$$J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin(z) \quad \text{et} \quad J_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos(z) \quad (\text{A.3})$$

A partir de l'équation (A.2), on peut montrer que :

$$\frac{J_{n-1}(z)}{J_n(z)} = 2nz^{-1} + \frac{1}{-2(n+1)z^{-1}} + \frac{1}{2(n+2)z^{-1}} + \dots + \frac{1}{2(n+N_t)z^{-1}} \quad (\text{A.4})$$

où n est l'ordre de la fonction de Bessel. Dans le logiciel de QCALC.PAS (voir l'annexe A.4), on se sert d'un nombre fixe de termes dans l'équation A.4 (nombre de termes $N_t = 200$). Dans le calcul du facteur d'efficacité d'extinction (équation A.7), l'ordre maximal des fonctions de Bessel $N_0 + 1/2$ doit être supérieur à la taille adimensionnée des particules α avant d'atteindre une convergence dans la sommation d'équation A.7. Pour assurer cette convergence, on a pris N_0 égal à $\alpha + 100$.

Remarque : l'équation A.4 utilise la notation pour une fonction en escalier :

$$\frac{1}{A_1 + \frac{1}{A_2 + \frac{1}{A_3 + \frac{1}{A_4 + \dots}}}} \equiv \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} + \frac{1}{A_3} + \frac{1}{A_4} + \dots \quad (\text{A.5})$$

L'algorithme fait intervenir le rapport de fonctions de Bessel (équation A.4), plutôt que leurs

valeurs individuelles; ceci est très avantageux pour le calcul. En effet, le nombre de termes nécessaires pour la convergence est une fonction décroissante de n , donc les valeurs pour un grand n sont plus précises. Ainsi, la divergence (normalement attendue quand n est grand) dans la relation de récurrence est éliminée.

Dans chaque cas, cette fonction est calculée en commençant par le dernier terme dans la fraction (N_i). Cela ne pose aucun problème quand z est réel, mais quand il est complexe (cas des particules absorbantes), la fraction complexe pour chaque terme doit être simplifiée :

$$\frac{c}{a+ib} = \frac{ac}{a^2+b^2} + i \frac{-cb}{a^2+b^2} = x + iy \quad (\text{A.6})$$

A2 ALGORITHME POUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION À PARTIR DE LA THÉORIE DE MIE

Les facteurs d'efficacité d'extinction sont calculés à partir de la théorie de Mie, en utilisant les relations suivantes :

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad (\text{A.7})$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (\text{A.8})$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}} \quad (\text{A.9})$$

n est l'ordre des fonctions de Bessel. a_n et b_n représentent les coefficients de diffusion. Ils sont des fonctions complexes de α et m :

$$a_n = \frac{\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (\text{A.10})$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (\text{A.11})$$

avec :

$$\alpha = \text{taille de particule adimensionnée} \quad (\alpha = \pi D / \lambda) \quad (\text{A.12})$$

$$\beta = m\alpha \quad (\text{A.13})$$

ψ_n et ζ_n sont des fonctions Ricatti-Bessel (ou fonctions sphériques de Bessel) et ψ'_n et ζ'_n sont leurs dérivées. Celles sont définies par :

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{n+1/2}(z) \quad \text{et} \quad \zeta_n(z) = \psi_n(z) + i\chi_n(z) \quad (\text{A.14})$$

avec :

$$\chi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} N_{n+1/2}(z) \quad (\text{A.15})$$

$$N_{n+1/2}(z) = (-1)^{n+1/2} J_{-n-1/2}(z) \quad \dots \text{fonctions de Neumann} \quad (\text{A.16})$$

$$J_{n+1/2}(z), J_{-n-1/2}(z) \quad \dots \text{fonctions de Bessel à demi-entiers}$$

Les fonctions de Bessel à demi-entiers sont calculées en utilisant l'algorithme décrit dans l'annexe A.1. Pour trouver les dérivées des fonctions Ricatti-Bessel, la relation suivante peut être utilisée :

$$(2n+1) \frac{df_n(z)}{dz} = n f_{n-1}(z) - (n+1) f_{n+1}(z) \quad (\text{A.17})$$

Pour le cas où l'argument des fonctions est complexe (c'est à dire que les particules sont absorbantes) le calcul est plus fastidieux que dans le cas où les arguments sont purement réels (c'est à dire que les particules sont non-absorbantes). Aden (1951) [Kerker 1969] propose l'utilisation des dérivées logarithmiques :

$$\eta_n^{(1)}(z) = \frac{\psi_n'(z)}{\psi_n(z)} \quad \text{et} \quad \eta_n^{(3)}(z) = \frac{\zeta_n'(z)}{\zeta_n(z)} \quad (\text{A.18})$$

ce qui, en utilisant la relation de A.17, donne :

$$\eta_n^{(1)}(z) = \frac{\psi_{n-1}(z)}{\psi_n(z)} - \frac{n}{z} \quad \text{et} \quad \eta_n^{(3)}(z) = \frac{\zeta_{n-1}(z)}{\zeta_n(z)} - \frac{n}{z} \quad (\text{A.19})$$

Les coefficients de diffusion d'une sphère sont donnés ensuite par :

$$a_n = \frac{\psi_n(\alpha)}{\zeta_n(\alpha)} \left[\frac{\eta_n^{(1)}(\beta) - m \eta_n^{(1)}(\alpha)}{\eta_n^{(1)}(\beta) - m \eta_n^{(3)}(\alpha)} \right] \quad (\text{A.20})$$

$$b_n = \frac{\psi_n(\alpha)}{\zeta_n(\alpha)} \left[\frac{\eta_n^{(1)}(\alpha) - m \eta_n^{(1)}(\beta)}{\eta_n^{(3)}(\alpha) - m \eta_n^{(1)}(\beta)} \right] \quad (\text{A.21})$$

Aden propose un algorithme de récurrence pour calculer les dérivées logarithmiques. Cependant, dans notre expérience, cet algorithme n'est plus valable numériquement pour $n > 10$ à cause des erreurs de troncature. On a donc utilisé l'algorithme de [Lentz 1976] (détaillé dans l'annexe A.1) qui introduit très peu d'erreur dans le calcul des fonctions de Bessel à demi-entier même pour les valeurs de n élevées.

A.3 CALCULS SUPPLÉMENTAIRES À PARTIR DE LA THÉORIE DE MIE

A.3.1 Les fonctions angulaires d'intensité

Le plan de diffusion contient la direction incidente et la direction de l'onde diffusée (θ, φ) . Les flux d'énergie, appelés les fonctions d'amplitude, sur les composants perpendiculaire et parallèle de ce plan sont définis par :

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)\} \quad (\text{A.22})$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)\} \quad (\text{A.23})$$

Les fonctions angulaires π_n et τ_n sont calculées par :

$$\tau_n(\cos \theta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad (\text{A.24})$$

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) \quad (\text{A.25})$$

$P_n^{(1)}(\cos \theta)$ est un polynôme de Legendre d'ordre n et du premier degré. Les intensités de la lumière polarisée dans les azimuts de θ et φ sont données pour un faisceau incident d'intensité unité par :

$$I_\varphi = \frac{1}{\alpha^2} |S_1|^2 \sin^2 \varphi = \frac{1}{\alpha^2} i_1 \sin^2 \varphi \quad (\text{A.26})$$

$$I_\theta = \frac{1}{\alpha^2} |S_2|^2 \cos^2 \varphi = \frac{1}{\alpha^2} i_2 \cos^2 \varphi \quad (\text{A.27})$$

i_1 et i_2 sont appelés les fonctions d'intensité angulaires. On peut définir les gains angulaires :

$$G_1 = \frac{4i_1}{\alpha^2} \quad \text{et} \quad G_2 = \frac{4i_2}{\alpha^2} \quad (\text{A.28})$$

Pour un faisceau incident non-polarisé, le gain angulaire est donné par :

$$G_u = \frac{G_1 + G_2}{2} = \frac{2(i_1 + i_2)}{\alpha^2} \quad (\text{A.29})$$

Pour calculer le gain angulaire, on a dû d'abord calculer les fonctions angulaires de π_n et τ_n . En premier, la méthode de Glucker [Kerker 1969] a été essayée, mais elle a conduit très rapidement à des importantes erreurs de troncature pour $n > 15$. On s'est servi plutôt des

formules de récurrence proposées par [Wiscombe 1980] qui ne présentent pas ce problème de troncature. Soit $\mu = \cos \theta$. Si on écrit que

$$s = \mu + \pi_n(\mu) \quad \text{et} \quad t = s - \pi_{n-1}(\mu) \quad (\text{A.30})$$

Les formules de récurrence sont données par :

$$\tau_n(\mu) = nt - \pi_{n-1}(\mu) \quad \text{et} \quad \pi_{n+1}(\mu) = s + \frac{n+1}{n} t \quad (\text{A.31})$$

Pour démarrer le calcul, [Kerker 1969] donne les valeurs de π_n pour $n = 0$ et 1 :

$$\pi_0(\mu) = 0 \quad \text{et} \quad \pi_1(\mu) = 1 \quad (\text{A.32})$$

Pour finir le calcul, on se sert d'une deuxième astuce de Wiscombe pour limiter le nombre d'opérations numériques. On calcule en premiers les quantités :

$$ab_n^+ = \frac{2n+1}{n(n+1)}(a_n + b_n) \quad \text{et} \quad ab_n^- = \frac{2n+1}{n(n+1)}(a_n - b_n) \quad (\text{A.33})$$

Les fonctions d'amplitudes sont calculées par :

$$S^+ = S_1 + S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \{ab_n^+(\tau_n + \pi_n)\} \quad \text{et} \quad S^- = S_1 - S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \{ab_n^-(\tau_n - \pi_n)\} \quad (\text{A.34})$$

A.3.2 La pression de la radiation

Comme prévu par la théorie de Maxwell, les ondes électromagnétiques possèdent une quantité de mouvement dans la direction de propagation [Kerker 1969] :

$$m_{pr} = u_{pr} / v_{pr} \quad (\text{A.35})$$

u_{pr} est l'énergie et v_{pr} est la vitesse de la lumière dans le milieu. Une force est exercée sur la particule quand la quantité de mouvement du champ incident est changée par la diffusion ou l'absorption :

$$\text{Force sur la particule} = \frac{\text{Quantité de mouvement dans la lumière incidente}}{\text{Quantité de mouvement dans la lumière diffusée}}$$

c'est à dire :

$$F_{pr} = \frac{C_{ext}}{v_{pr}} - \frac{\overline{\cos \theta} C_{sca}}{v_{pr}} \quad (\text{A.36})$$

La quantité $\overline{\cos \theta}$ est appelé le facteur de dissymétrie. C'est la moyenne de $\cos(\theta)$ avec l'intensité angulaire comme fonction de pondération. Une efficacité de la pression de radiation

peut être définie par :

$$P_{pr} = \frac{F_{pr}}{C_{geom}} = \frac{Q_{pr}}{v_{pr}} \quad (A.37)$$

En divisant l'équation (A.36) par l'aire géométrique, on obtient donc :

$$Q_{pr} = Q_{ext} - \overline{\cos \theta} \cdot Q_{sca} \quad (A.38)$$

Debye [Kerker 1969] a démontré que le facteur d'asymétrie peut être exprimé par les coefficients de diffusion :

$$\overline{\cos \theta} \cdot Q_{sca} = \frac{4}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{n(n+2)}{n+1} \operatorname{Re}(a_n^* a_{n+1} + b_n^* b_{n+1}) + \frac{2n+1}{n(n+1)} \operatorname{Re}(a_n^* b_n) \right\} \quad (A.39)$$

A4 PROGRAMMATION DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION : QCALC.PAS

A.4.1 Présentation du logiciel QCALC.PAS

L'algorithme de calcul des coefficients de diffusion décrit dans la partie A.3 est la base d'un logiciel écrit en Borland Turbo Pascal (version 7.0), QCALC.PAS, et implanté sur un Kenitech-PC 486DX2/50Mhz (IBM-compatible). Le logiciel est capable de sortir :

- les valeurs directes ou corrigées de $Q_{ext}(m, \alpha)$, $Q_{sca}(m, \alpha)$, $Q_{abs}(m, \alpha)$
- les valeurs directes de $Q_{pr}(m, \alpha)$, $\overline{\cos \theta}(m, \alpha)$, $S_1(m, \alpha, \theta, \varphi)$, $S_2(m, \alpha, \theta, \varphi)$
- les noyaux de la quadrature numérique pouvant être utilisés par les logiciels granulométriques (PCMOPT.PAS, PSDCALC.PAS).

Le logiciel résout les équations A.7 et A.8 qui sont des séries convergentes. Les fonctions de Bessel sont utilisées dans le calcul des fonctions de Ricatti-Bessel, qui font partie de la somme partielle (Q_{inc}) dans le calcul global des facteurs d'efficacité. Donc, à chaque appel aux fonctions de Bessel en Turbo Pascal, les valeurs des fonctions de Bessel pour l'argument z sont calculées pour les ordres n de 1,5 à $\alpha + 100,5$. Le calcul s'arrête quand les incréments de Q_{ext} sont inférieurs à 10^{-12} . En général, dès que l'ordre n de la somme est supérieur à α , les termes des séries convergent assez rapidement. Chaque valeur peut être corrigée pour la diffusion directe en utilisant l'approximation de Walstra donnée dans les équations 2.40 et 2.43.

Les résultats de ce logiciel ont été comparés avec ceux rapportés par [Pendorf 1957], et sont tout à fait identiques. Les facteurs d'efficacité sont normalement calculés pour une gamme étendue de α ; pour les valeurs les plus faibles de α la convergence de Q_{sca} est très rapide, mais aux valeurs plus hautes, le temps de calcul devient plus important. Pour cette raison,

l'approximation de Van de Hulst est utilisée pour les grandes valeurs de α (car l'erreur introduite est inférieure à celle de quadrature numérique). Pour un calcul typique pour les facteurs d'efficacité simples (c'est à dire pas les noyaux d'intégration), par exemple $\alpha = 0$ (1) 1000, le temps d'opération est d'environ cinq minutes; pour la matrice A (dimensions $[306\lambda_0 \times 50D]$), le temps de calcul est normalement moins de 2h.

A.4.2 Exemples de calcul

Des exemples nombreux des courbes des facteurs d'efficacité $Q_{ext}(m, \alpha)$, $Q_{sca}(m, \alpha)$, et $Q_{abs}(m, \alpha)$ sont présentés dans le chapitre quatre.

Sur la figure A.1, on présente le facteur d'efficacité de la pression de radiation et le facteur de dissymétrie en fonction de la taille adimensionnée de la particule pour une sphère non-absorbante $m = 1,2$. Le facteur de dissymétrie est intéressant pour une étude sur le mesure de la lumière diffusée à plusieurs angles. Avec cette courbe très simple, on peut déjà prévoir à quel angle le plus de lumière sera diffusé. On voit sur la figure A.1 que quand α est petit ($<1,0$) le plus de la lumière est diffusé vers 180° , une information qui peut être très utile pour une étude menée sur la rétrodiffusion (voir [Tontrup 1994]).

Le gain angulaire a été calculé en utilisant l'algorithme décrit dans l'annexe A.3. Sur la figure A.2, les variations des gains angulaires G_1 et G_2 en fonction de α sont montrées pour le cas des sphères à réflexion totale (c'est à dire que la partie réelle de l'indice relatif de réfraction est près de l'infini) à un angle d'observation de 60° . La distribution du gain angulaire pour la lumière incidente non-polarisée est présentée sur la figure 4.3 pour une grande sphère de $\alpha = 50$. Deux cas ont été abordés :

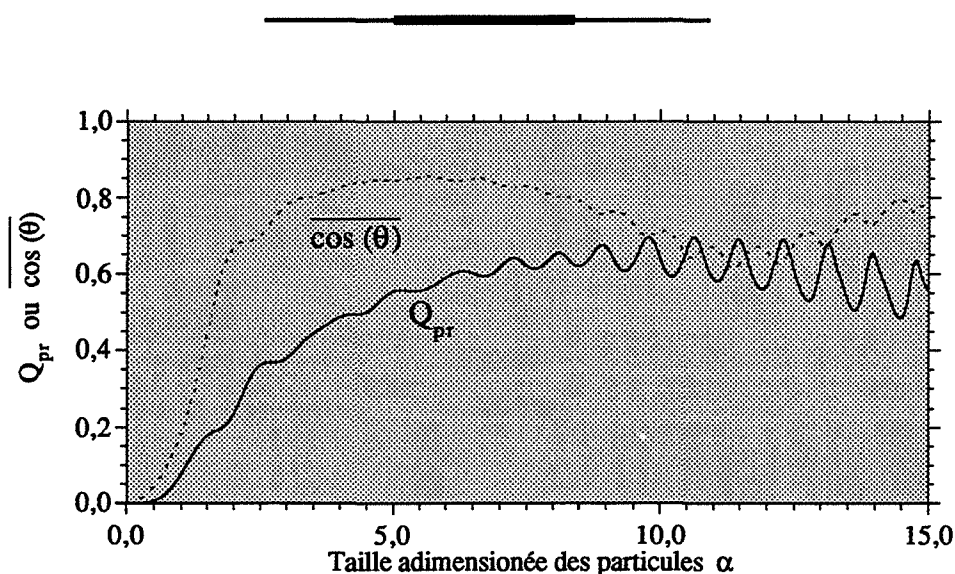


Figure A.1 : Facteur de dissymétrie et efficacité de la pression de la radiation pour une sphère non-absorbante ($m, = 1,2$)

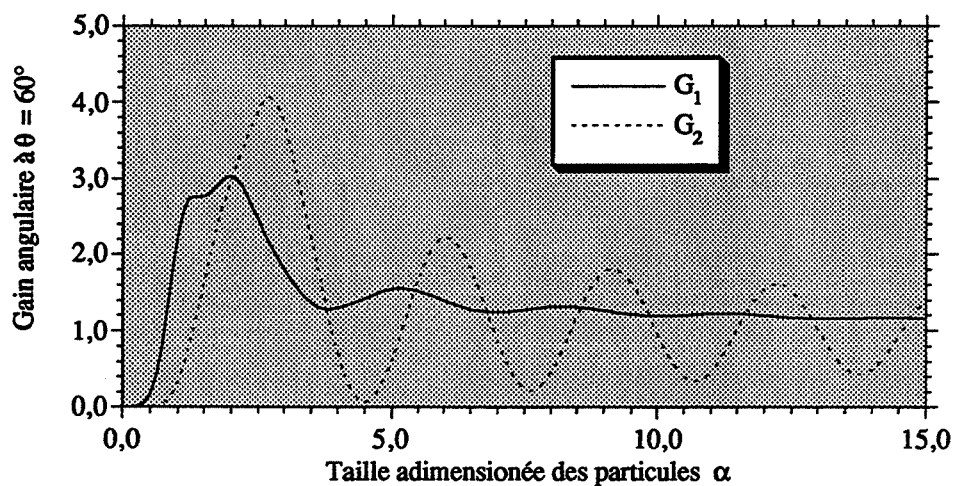


Figure A.2 : Evolution du gain angulaire à un angle d'observation de 60° pour des sphères à réflexion totale ($m = 10^6$)

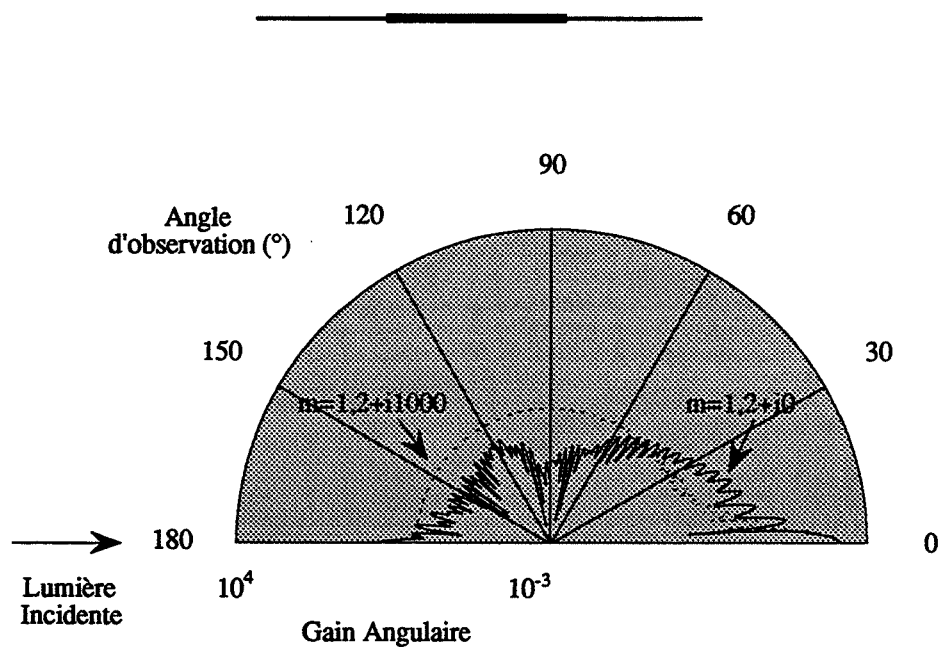


Figure A.3 : Exemple de la distribution du gain angulaire atours d'une grande particule pour la lumière non-polarisée ($\alpha = 50$)

- En trait continu, la distribution est calculée pour une particule non-absorbante de $m = 1,2$. On constate que la lumière diffusée est très non-uniforme mais que une grande partie est diffusée en avant.
- En trait pointillé, on a utilisé une particule fortement absorbante avec un indice relatif de $m = 1,2 + i1000$. La distribution est maintenant beaucoup plus continue et davantage de lumière est maintenant rétrodiffusée.

Ces calculs ne sont pas utilisés dans cette étude, mais ils ont permis une autre façon de vérifier les calculs de a_n et b_n et de mieux apprécier le phénomène de diffusion. Dans l'avenir, ils peuvent servir dans une étude plus fondamentale sur la diffusion de la lumière à plusieurs angles d'observation par des suspensions de particules.

Recherche du Minimum d'une Fonction à Deux Paramètres

MÉTHODE D'OPTIMISATION PRÉDICTION - CORRECTION

**Algorithme de la MPC
Mise en œuvre**

RECHERCHE LINÉAIRE DE DAVIES, SWANN ET CAMPBELL (DSC)

Algorithme

B.1 MÉTHODE D'OPTIMISATION : PRÉDICTION - CORRECTION

L'objectif de ce travail est de trouver le minimum d'une fonction à deux paramètres, $R(x,y)$ (voir la partie 4.2.1), à partir d'un point arbitraire. Dans ce but, une méthode originale d'optimisation a été mise au point qui est capable de fonctionner correctement et rapidement même quand la topographie de la fonction est compliquée. Pour le développement de cette méthode de prédiction-correction (MPC), on s'est inspiré d'autres méthodes plus classiques :

- méthode standard de relaxation (en utilisant un pas d'estimation)
- méthode de Powell (recherche linéaire, vecteurs conjugués)
- méthode de Hooke et Jeeves (motif orthogonal d'optimisation)

Prenons le cas d'une fonction positive à deux variables $R(x,y)$, cette fonction se caractérisant par une vallée encaissée et très étroite qui forme un méandre autour d'un plateau. Le minimum à $R = 0$ se trouve quelque part au fond de la vallée. La façon la plus efficace de trouver le minimum est, tout d'abord, de localiser la vallée, puis de la sonder (voir la figure 4.10).

L'algorithme fondamental utilise la méthode de DSC (Davies, Swann et Campbell) pour effectuer les divers recherches unidimensionnelles qui interviennent successivement dans l'algorithme (voir annexe B.2).

Algorithme de la MPC

1. Point de départ

On démarre une recherche de type DSC parallèlement à l'axe-x à partir d'un point arbitraire, P_0 , pour repérer le fond de la vallée. P_1 est le point trouvé.

|| *Remarque* : les coordonnées de P_j sont (x_j, y_j) .

2. Pas de relaxation

Un saut est effectué en utilisant une longueur de pas unité, parallèlement à l'axe-y à partir de P_1 .

3. Retrouver la vallée

Une recherche linéaire de DSC parallèlement à l'axe-x est maintenant effectuée à partir du point calculé par l'étape 2, pour retrouver la vallée et aboutit à P_2 . Si ce point est plus haut que celui trouvé par 1, c'est-à-dire que $R(P_2) > R(P_1)$, l'étape 2 est répétée dans la direction contraire, et on réitère l'étape 3.

Remarque : si $R(P_2) > R(P_1)$, le minimum est déjà encadré et on continue la recherche à partir de l'étape 5.

4. Suivre la vallée

On calcule le vecteur $(P_2 - P_1)$. La recherche se fait de façon discontinue par saut dans la direction de ce vecteur au-delà du point P_2 en utilisant une longueur de pas d'unité (PREDICTION). La méthode de DSC est utilisée à 90° du vecteur $(P_2 - P_1)$ à partir du point estimé pour retrouver la vallée et le nouveau point optimum, P_3 (CORRECTION).

4 bis. Suite

L'étape 4 est encore répétée en utilisant le vecteur $(P_n - P_{n-1})$ pour estimer la position du fond de la vallée, puis la méthode de DSC, appliquée à 90° de $(P_n - P_{n-1})$ pour corriger cette estimation. Le point P_{n+1} est trouvé.

5. Amélioration de la précision

Lorsque $R(P_{n+1}) > R(P_n)$ (c'est à dire qu'on encadre le minimum), on diminue le pas et on reprend l'étape 4bis à partir de le point P_n .

Remarque : si $R(P_{n+2}) > R(P_n)$, la direction de $(P_n - P_{n-1})$ est inversée. On répète 4bis.

6. Fin

Lorsque la longueur du pas est inférieure à une certaine valeur, on arrête la recherche. Le point d'optimum est choisi égal au dernier trouvé qui présente un minimum de R .

Mise en œuvre

Lorsqu'on démarre la recherche, les premières étapes de recherche de la vallée par DSC sont lentes. Quand on se rapproche de la vallée avec plus de précision, et quand on affine la recherche, les calculs par DSC sont plus courts.

B.2 RECHERCHE LINÉAIRE DE DAVIES, SWANN ET CAMPBELL (DSC)

Cette recherche peut trouver le point minimum sur une direction linéaire. On décrit la méthode pour une fonction arbitraire $f(x)$. Soit le point minimum x^* et le critère d'arrêt ε .

Algorithme

1. On choisit un point de départ à x_0 , ainsi qu'un pas $p > 0$ (itération, $i=0$)

2. Soit $x_{i+1} = x_i \pm p$. Si $f(x_{i+1}) \leq f(x_i)$ il faut multiplier la longueur de pas par deux et continuer avec $i+1$.

3. Autrement, pour $f(x_{i+1}) > f(x_i)$: si $i \geq 1$, il faut calculer $x_{i+2} = x_i + p$ et puis $f(x_{i+2})$. Cela doit donner 4 points équidistants.

Exception : si $i=0$ et $f(x_1) \geq f(x_0)$:

a) si $f(x_0 - p) \geq f(x_0)$ il y a 3 points équidistants qui encadrent l'optimum : $x_0 - p, x_0, x_0 + p$

b) si $f(x_0 - p) < f(x_0)$ puis il faut remplacer p par $-2p$, mettre $i=1$ et aller à 2 (marche en arrière).

4. L'exploration donne, soit 3 points équidistants, soit 4 points équidistants qui encadrent x . S'il y a 4 points, le point qui est le plus loin du minimum est retiré. Les trois points qui restent sont x_1, x_2 , et x_3 (ou $x-s, x, x+s$).

5. On fait passer une parabole par ces 3 points, et l'estimation de l'optimum est faite en prenant le minimum de cette courbe. Le minimum se trouve à :

$$x_m = x + S_m = x + S \frac{f_1 - f_3}{2(f_1 - f_2 - f_3)} \quad (\text{B.1})$$

6. Si $S_m < \varepsilon$, on arrête la recherche et x est pris comme minimum. Autrement, le point de plus grande valeur (x^* ou x_m) est choisi, le pas p est réduit et l'algorithme est redémarré à partir de 1 du point choisi.

Remarque : pour trouver le minimum, on doit toujours encadrer x^* . En utilisant l'algorithme (a) dans la figure (B.1) on n'est jamais sûr de cela. Par contre, on en est toujours sûr si on prend l'algorithme (b).

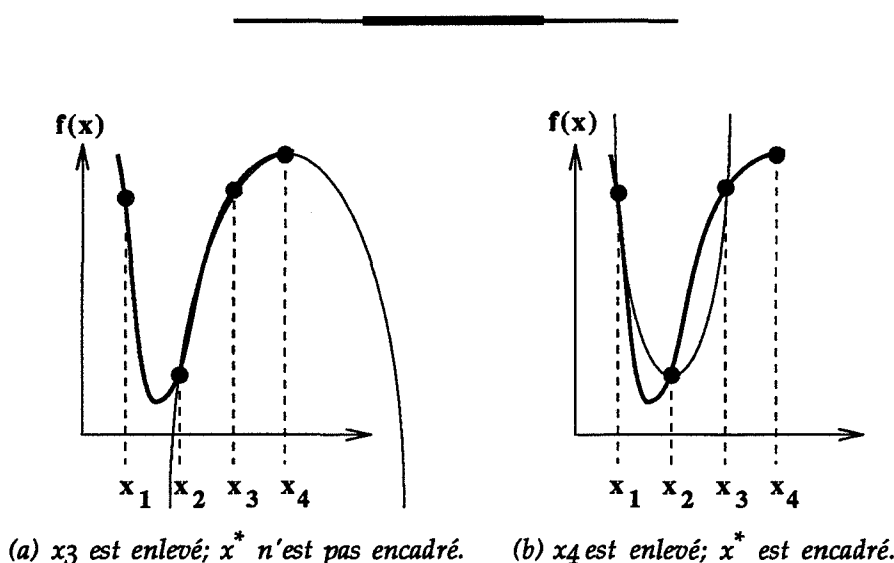
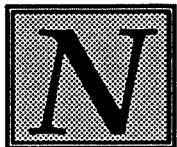


Figure B.1 : Méthode de DSC (recherche linéaire)

*Résolution de l'équation de
bilan de population
(équation 11.26)*



ous nous proposons de résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} = K_1 \delta(v - v_0) - \alpha' K_2 n_f + \frac{K_3}{2} \int_0^v n_f(v - \tilde{v}) n_f(\tilde{v}) d\tilde{v} - K_3 n_f(v) \int_0^\infty n_f(\tilde{v}) d\tilde{v} - K_4 n_f \quad (C.1)$$

avec $n_f = 0$ à $t = 0$ pour toute valeur de v , et d'en déduire l'évolution de la turbidité.

La première étape de la résolution de cette équation consiste en la déduction de la concentration totale surfacique n_T , laquelle apparaît dans le bilan de population.

En prenant l'intégrale de 0 à l'infini sur le volume des grains, des deux membres du bilan de population, on obtient :

$$\frac{dn_T}{dt} = K_1 - \alpha' K_2 n_T - \frac{K_3}{2} n_T^2 - K_4 n_T \quad (C.2)$$

$$\text{avec } n_T = \int_0^\infty n_f(v) dv \quad \text{et } n_T = 0 \text{ à } t = 0 \quad (C.3)$$

soit, en séparant les variables :

$$\frac{dn_T}{n_T^2 + \frac{2}{K_3} (\alpha' K_2 + K_4) n_T - 2 \frac{K_1}{K_3}} = -\frac{K_3}{2} dt \quad (C.4)$$

le trinôme composant le dénominateur a deux solutions réelles, une positive, une négative notées respectivement γ_+ et γ_- . La solution de l'équation précédente est alors :

$$\ln \left(\frac{1 - n_T / \gamma_+}{1 - n_T / \gamma_-} \right) = -\frac{K_3}{2} (\gamma_+ - \gamma_-) t \quad (C.5)$$

quand t est nettement supérieur à :

$$t_1 = \frac{2}{K_3 (\gamma_+ - \gamma_-)} \quad (C.6)$$

n_T est sensiblement constant et égal à γ_+ .

La deuxième étape de la résolution de l'équation de bilan de population consiste à prendre la transformée de Laplace de ses deux membres :

$$\frac{d\bar{n}_f}{dt} = K_1 e^{-pv_0} - \alpha' K_2 \bar{n}_f + \frac{K_3}{2} \bar{n}_f^2 - K_3 n_T \bar{n}_f - K_4 \bar{n}_f \quad (C.7)$$

$$\text{avec} \quad \bar{n}_f = \int_0^{\infty} e^{-pv} n_f(v) dv \quad (C.8)$$

En effectuant le changement de variables $\bar{n}_f = u + n_T$, nous obtenons :

$$\frac{du}{dt} = \frac{K_3}{2} u^2 - (\alpha' K_2 + K_4) u - K_1 (1 - e^{-pv_0}) \quad (C.9)$$

avec à $t = 0$, $u = 0$ puisque $\bar{n}_f = n_T = 0$.

Soit en séparant les variables :

$$\frac{du}{u^2 + \frac{2}{K_3} (\alpha' K_2 + K_4) u - 2 \frac{K_1}{K_3} (1 - e^{-pv_0})} = -\frac{K_3}{2} dt \quad (C.10)$$

Le trinôme composant le dénominateur a deux racines réelles, une positive et une négative, respectivement u_+ et u_- . La solution de l'équation précédente est alors :

$$u = \frac{1 - \exp\left\{(u_- + u_+) \frac{K_3}{2} t\right\}}{\frac{1}{u_-} - \frac{1}{u_+} \exp\left\{(u_- + u_+) \frac{K_3}{2} t\right\}} \quad (C.11)$$

finalement :

$$\bar{n}_f = \frac{1 - \exp\left\{(u_- + u_+) \frac{K_3}{2} t\right\}}{\frac{1}{u_-} - \frac{1}{u_+} \exp\left\{(u_- + u_+) \frac{K_3}{2} t\right\}} + \frac{1 - \exp\left\{(\gamma_- + \gamma_+) \frac{K_3}{2} t\right\}}{\frac{1}{\gamma_-} - \frac{1}{\gamma_+} \exp\left\{(\gamma_- + \gamma_+) \frac{K_3}{2} t\right\}} \quad (C.12)$$

quand t est bien plus grand que :

$$t_2 = \max_{p:0 \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2}{(u_- + u_+) K_3} \right\} = \frac{1}{\alpha' K_2 + K_4} \quad (C.13)$$

et en remarquant que t_2 est supérieur à t_1 , alors \bar{n}_f tend vers $\gamma_+ + u_-$ soit :

$$\bar{n}_f = \left[\left(\frac{\alpha' K_2 + K_4}{K_3} \right)^2 + 2 \frac{K_1}{K_3} \right]^{1/2} - \left[\left(\frac{\alpha' K_2 + K_4}{K_3} \right)^2 + 2 \frac{K_1}{K_3} (1 - e^{-pv_0}) \right]^{1/2} \quad (C.14)$$

ou en posant que :

$$\varepsilon = \left[\left(\frac{\alpha' K_2 + K_4}{K_3} \right)^2 + 2 \frac{K_1}{K_3} \right]^{1/2} \quad (C.15)$$

$$\text{et} \quad \varphi = \frac{2K_1}{K_3 \varepsilon^2} = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha' K_2 + K_4)^2}{2K_1 K_3}} \quad \dots (\varphi < 1) \quad (\text{C.16})$$

on obtient :

$$\bar{n}_f = \varepsilon \left[1 + (1 - \varphi \cdot e^{-Pv_0}) \right]^{1/2} \quad (\text{C.17})$$

Un développement de Taylor conduit à :

$$\bar{n}_f = \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1.3.5 \dots (2n-3)}{2.4.6 \dots 2n} \varphi^n e^{-Pn v_0} + \frac{\varepsilon}{2} \varphi e^{-Pv_0} \quad (\text{C.18})$$

La transformée de Laplace inverse donne la concentration numérique en fragment de volume v :

$$n_f = \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1.3.5 \dots (2n-3)}{2.4.6 \dots 2n} \varphi^n \delta(v - nv_0) + \frac{\varepsilon}{2} \varphi \delta(v - v_0) \quad (\text{C.19})$$

La concentration numérique asymptotique en fragment de volume nv_0 est donc :

$$n_f(v_0) = \frac{\varepsilon}{2} \varphi = \frac{1}{2} \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} \varphi^{1/2} \quad (\text{C.20})$$

$$\text{et, } n_f(nv_0) = \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} \frac{1.3.5 \dots (2n-3)}{2.4.6 \dots 2n} \varphi^{n-1/2} \quad \dots \text{ pour } n > 1 \quad (\text{C.21})$$

La figure 11.6 représente la distribution granulométrique asymptotique en fragments à la surface des grains parents. La turbidité est égale à :

$$\tau = \int_0^{\infty} Q_{sca} \pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} n_L(v, t) dv \quad (\text{C.22})$$

par conséquent :

$$\frac{d\tau}{dt} = \int_0^{\infty} Q_{sca} \pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} K_2 n_L(v, t) dv \quad (\text{C.23})$$

quand le temps t est supérieur à $1/(\alpha' K_2 + K_4)$, nous avons :

$$\frac{d\tau}{dt} = \sum_{n=2}^{\infty} Q_{sca} \pi \left(\frac{3nv_0}{4\pi} \right)^{2/3} K_2 \varepsilon \frac{1.3.5 \dots (2n-3)}{2.4.6 \dots 2n} \varphi^n + Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} K_2 \varepsilon \frac{\varphi}{2} \quad (\text{C.24})$$

Pour des grains suffisamment grands ($D_p > 1\mu m$), Q_{sca} est sensiblement constant et égale à 1 :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} K_2 \varepsilon \left[\sum_{n=2}^{\infty} n^{2/3} \frac{1.3.5...(2n-3)}{2.4.6...2n} \varphi^n + \frac{\varphi}{2} \right] \quad (C.25)$$

soit :

$$\frac{d\tau}{dt} = Q_{sca} \pi \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} K_2 \left[\sum_{n=2}^{\infty} n^{2/3} \frac{1.3.5...(2n-3)}{2.4.6...2n} \varphi^n + \frac{\varphi}{2} \right] \varphi^{-1/2} \quad (C.26)$$

La turbidité est alors une fonction linéaire du temps.

Liste des Symboles

1. RÉALISATION D'UN CAPTEUR GRANULOMÉTRIQUE

Symbole	Description	Unités
A	matrice qui contient les noyaux d'intégration	L^3
a'	coefficient d'absorbance	L^{-1}
a, b	constantes d'intégration	
a_n, b_n	coefficients de la diffusion lumineuse	-
C	matrice	
C_{abs}	section efficace d'absorption	L^2
C_{ext}	section efficace d'extinction	L^2
C_{geom}	section transversale de la particule	L^2
C_q	facteur de correction	-
C_{sca}	section efficace de diffusion	L^2
D	diamètre	L
D_g	moyenne géométrique	L
D_{gc}, σ_c	paramètres de la distribution simulée	$L, -$
D_{gm}, σ_m	paramètres de la distribution réelle	$L, -$
E, E'	énergie du photon	$M.L^2.T^{-2}$
f(D)	distribution granulométrique en nombre	L^4
f	(vecteur) distribution granulométrique discrétisée	L^4
\hat{f}	estimation des moindres carrés de f	L^4
g(α)	distribution granulométrique normalisée	-
H	matrice carrée de K	-
I	intensité du faisceau sortant	$M.T^{-3}$
I₁, I₂	intégrales définies dans l'équation (4.18)	
I_F	intensité de la lumière diffusée en avant et récupérée par le détecteur	$M.T^{-3}$
I_L	intensité du faisceau sortant à $x = L$	$M.T^{-3}$
I_o	intensité du faisceau incident	$M.T^{-3}$
J_{n+1/2}	fonction de Bessel	-
K	matrice qui contient la fonction q	-
k	constante ou module du vecteur d'onde	

$K(m_i, \alpha_i)$	noyau de l'intégrale de Fredholm du premier type	L^2
k_m, k_p	partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu (ou de la particule) à λ_0	-
L	trajet optique	L
l_i	valeur propre de la matrice K	-
m	indice relatif de réfraction à λ_0	-
m_m, m_p	indice de réfraction complexe du milieu (ou de la particule) à λ_0	-
N_0	ordre maximal des fonctions de Bessel	-
N_c	nombre de classes granulométriques	-
n_m, n_p	indice absolu de réfraction réel du milieu (ou de la particule) à λ_0	-
$N_{n+1/2}$	fonctions de Neuman	-
N_p	nombre de particules par unité de volume	L^{-3}
N_t	nombre de termes dans le calcul d'un rapport de fonctions de Bessel	-
N_w	nombre de longueurs d'onde utilisées	-
$q(\hat{f})$	fonction scalaire arbitraire	-
Q_{abs}	facteur d'efficacité d'absorption	-
Q_{ext}	facteur d'efficacité d'extinction	-
Q_{sca}	facteur d'efficacité de diffusion	-
Q_{ext}^*	facteur d'efficacité d'extinction corrigé pour la diffusion directe	-
Q_{sca}^*	facteur d'efficacité de diffusion corrigé pour la diffusion directe	-
$R(D_{gc}, \sigma_c)$	erreur résiduelle, sommée pour toutes les longueurs d'onde utilisées	-
r	rayon	L
"rms"	"root mean square" (valeur efficace)	-
S	fonction complexe	-
t_c	spectre calculé	L^{-1}
t_m	vecteur des valeurs de turbidité mesurées à plusieurs longueurs d'onde.	L^{-1}
u	onde sphérique (E ou B)	
u_0	onde plane (E ou B)	
u_i	vecteur propre de la matrice K	-
v	valeur scalaire	-

x	combinaison linéaire des vecteurs propres ou longueur	- L
---	---	------------

Symboles grecs

Symbole	Description	Unités
α	taille de particule adimensionnée	-
β	paramètre ($m\alpha$)	-
δ	petit variation	-
ε	fonction inconnue d'erreur totale	-
ε_c	erreurs de quadrature (discrétisation)	-
ε_m	erreurs de mesure	-
γ	paramètre de contrainte	-
φ	fraction volumique des particules	-
λ	longueur d'onde dans un milieu	L
λ_0	longueur d'onde dans le vide	L
θ, φ	angles	rad
σ	écart type de $\ln(D)$	-
τ	turbidité	L^{-1}
τ^*	turbidité mesurée	L^{-1}
τ_{ic}	turbidité calculée à la longueur d'onde λ_{0i}	L^{-1}
τ_{im}	turbidité mesurée à la longueur d'onde λ_{0i}	L^{-1}
ψ_n, ζ_n	fonctions de Ricatti-Bessel	-
ψ'_n, ζ'_n	dérivées des fonctions de Ricatti-Bessel	-

2. ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION DES CRISTAUX EN SUSPENSION

Symbol	Description	Unités
a	nombre des pales	-
A_{ANN}	section transversale de la zone annulaire de la cuve	L^2
A_{cell}	surface de l'électrode	L^2
A_{TE}	section transversale à l'intérieur du tube de guidage	L^2
B^0	vitesse de germination	$L^{-3}T^{-1}$
$(B_0)_{eff}$	vitesse efficace de la germination	$L^{-3}T^{-1}$
b1, b2, b3, b4	exposants	-
C	concentration de la solution	$M.L^{-3}$
C_D	coefficient de traînée	-
C_{eq}	concentration de la solution à l'équilibre	$M.L^{-3}$
D_a	diamètre d'agitateur	L
ΔC	sursaturation ($C - C_{eq}$)	$M.L^{-3}$
D_c	longueur caractéristique de l'agitateur	L
D_p	diamètre caractéristique des particules	L
D_{p0}	taille moyenne des cristaux parents	L
D_{pf}	taille moyenne des cristaux fragments	L
D_{TE}	diamètre du tube de guidage	L
E	énergie	$M.L^2.T^{-2}$
E_c	énergie cinétique	$M.L^2.T^{-2}$
E_s	énergie superficielle spécifique	$M.T^{-2}$
\dot{E}	vitesse de transfert de l'énergie pendant une collision	$M.L^2.T^{-3}$
f_a	intensité d'agitation	T
f_B	fonction de "naissance" pour la création des particules	$L^{-4}.T^{-1}$
f_{cc}	fréquence de collision cristal-cristal	T^{-1}
f_D	fonction de "mort" pour la destruction des particules	$L^{-4}.T^{-1}$
f_{mat}	facteur de propriété du matériau	-
g	déformation élastique	-

G	vitesse de croissance linéaire	$L.T^{-1}$
k_B	constante de Boltzmann	$M.L^2.T^{-2}.Θ^{-1}$
k_c	constante pour la loi de Charles	
k_{cell}	constante de la cellule	L
k_f	facteur superficiel de forme (= 1 pour une sphère)	-
k_g	constante de proportionnalité	
K_{mat}	constante des propriétés de matériau	-
k_N	constante de proportionnalité	
k_n	constante de proportionnalité	arbitraire
k_v	facteur de forme volumique (= 1 pour une sphère)	-
l_{cell}	distance entre les électrodes	L
L_e	épaisseur de la pale	L
L_e'	longueur projetée de l'épaisseur de la pale	L
l_K	longueur d'échelle de Kolmogoroff	L
L_{pale}	longueur du plat de la pale	L
L_{pale}'	longueur projetée du plat de la pale	L
l_T	longueur d'échelle des tourbillons	L
m	masse	M
m_a, m_p	masse de la sphère, et de la pale de l'agitateur (8.32)	M
m_p	masse d'un cristal parent (8.42)	M
m_{T0}	masse totale des cristaux parents	M
n	densité de population	L^{-4}
N_a	vitesse d'agitation (rotation des pales)	T^{-1}
$(N_a)_{min}$	vitesse d'agitation (rotation) minimale, nécessaire à la mise en suspension de toutes les particules	T^{-1}
n_f	nombre des particules générées par une collision	
N_{f1}	nombre de fragments enlevé dans une seule collision	
f_i	concentration particulière en germes pour $D_p = 0$	L^{-4}
N_p	nombre de puissance	-
n_k	densité de population à la sortie k	L^{-4}
N_Q	coefficient de pompage	-

n_t	nombre des particules qui occupent le volume V_t	L^3
n_{TO}	nombre total des cristaux parents	-
n_{TF}	nombre des cristaux fragments	-
P	puissance	$M.L^2.T^{-3}$
Q_a	débit volumétrique de l'agitateur	$L^3.T^{-1}$
Q_o	débit d'entrée à l'état stationnaire	$L^3.T^{-1}$
Q_k	débit de la sortie (ou l'entrée) numero k	$L^3.T^{-1}$
r	rayon	L
r_c	rayon du cercle de contact	L
r_a	rayon de l'agitateur	L
r_s, r_p	rayon de courbure au point de contact de la sphère, et de la pale de l'agitateur	L
Re	nombre de Reynolds	-
r_f	rayon du fragment sphérique	L
S_a	sursaturation absolue	-
S_r	sursaturation relative	-
T	température	Θ
t	temps	T
v	vitesse dans l'espace des phases pour les grains solides	$L.T^{-1}$
\bar{v}_i	vitesse généralisée des particules (coordonnées internes seulement : taille, age etc.)	$X.T^{-1}$
V	volume	L^3
V_C	volume de la cuve	L^3
V_f	volume d'un cristal fragment	L^3
V_{fl}	volume de fragments enlevé dans une collision	L^3
V_M	volume molaire	L^3
V_p	volume d'un cristal parent	L^3
V_t	volume balayé par une particule	L^3
W, w	vitesse	$L.T^{-1}$
w_{AX}	vitesse axiale dans le tube de guidage	$L.T^{-1}$
\bar{W}	vitesse moyenne	$L.T^{-1}$
w_r	vitesse relative	$L.T^{-1}$
w_u	vitesse linéaire à l'extrémité des pales	$L.T^{-1}$
w_{∞}	vitesse d'écoulement interceptant l'agitateur	$L.T^{-1}$

Y_s, Y_p	module de Young de la sphère, et de la pale de l'agitateur	$M.L^{-2}.T^{-2}$
y	longueur	L

Symboles grecs

Symbole	Description	Unités
α	angle de ligne de courant qui intercepte l'agitateur	rad
β	inclinaison des pales sur l'agitateur	rad
χ_s, χ_p	rapport de Poisson de la sphère, et de la pale de l'agitateur	-
$\bar{\varepsilon}$	dissipation spécifique moyenne d'énergie dans toute la cuve	$L^2.T^{-3}$
$(\bar{\varepsilon})_{\min}$	dissipation spécifique moyenne minimale d'énergie, nécessaire à la mise en suspension de toutes les particules	$L^2.T^{-3}$
γ	conductivité électrique (9.1) ou paramètre de contrainte dans la méthode d'inversion linéaire	$M^{-1}.L^{-2}.T.\Theta^2$ -
γ'	conductance	$M^{-1}.L^{-3}.T.\Theta^2$
η_e	efficacité de cible	-
η_i	efficacité de cible	-
η_F	facteur d'efficacité des contacts	-
η_n	facteur de survie des fines formées	-
η_T	efficacité totale de cible	-
ϕ_0	fraction volumique de cristaux parents	-
λ_0	longueur d'onde dans le vide	L
μ	viscosité du fluide	$M.L^{-1}.T^{-1}$
ν	viscosité cinématique	$L^2.T^{-1}$
Θ	temps de séjour	T
ρ_1	masse volumique du fluide	$M.L^{-3}$
ρ_s	masse volumique du solide	$M.L^{-3}$
σ	contrainte	$M.L^{-1}.T^{-2}$
σ_0	contrainte compressive maximale	$M.L^{-1}.T^{-2}$
σ_r	contrainte maximale	$M.L^{-1}.T^{-2}$

τ	turbidité	L^{-1}
$(d\tau/dt)_{lin}$	<p> pente de la courbe turbidité en fonction du temps pour la partie linéaire de la courbe. </p>	$L^{-1}.T^{-1}$
Ψ^*	paramètre modifié de Stokes	-

Symboles divers

c-a	interaction cristal-agitateur
c-c	interaction cristal-cristal
c-p	interaction cristal-parois
c-f	interaction cristal-fluide
c-f _c	interaction cristal-fluide (cisaillement)
c-f _{is}	interaction cristal-fluide (sous-domain inertielle)
c-f _{vds}	interaction cristal-fluide (sous-domain dissipation visqueuse)
c-f _t	interaction cristal-fluide (traînée)
frag	fragmentation
mc	mécanisme catalytique

Table des Matières

Sommaire

1

1. Introduction à la Réalisation d'un Capteur Granulométrique

5

2. Rappels Bibliographiques

7	2.1 LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE
7	2.1.1 Indice de réfraction
8	2.1.2 La diffusion de la lumière par une particule (théorie de Mie)
8	2.1.2.1 Le phénomène d'extinction
9	2.1.2.2 Le calcul de Mie
10	2.1.2.3 Les facteurs d'efficacité
11	2.1.3 Les approximations pour le facteur d'efficacité de diffusion
11	2.1.3.1 Schoenburg et Jung
11	2.1.3.2 Van de Hulst
12	2.1.3.3 Théorie de Rayleigh-Debye
12	2.2 TURBIDITÉ
12	2.2.1 Définitions générales
12	2.2.1.1 Monodispersions
13	2.2.1.2 Polydispersions
13	2.2.2 Les cas de non-idéalité pour la modélisation de l'extinction
13	2.2.2.1 Diffusion multiple
14	2.2.2.2 Diffusion ordonnée (" <i>Dependent scattering</i> ")
14	2.2.2.3 Diffusion secondaire
14	2.2.2.4 La diffusion directe vers le détecteur (" <i>Forward scattering</i> ")
14	(a) Correction du coefficient de diffusion
15	(b) Effet sur la mesure de turbidité
16	(c) Le choix du système optique
16	2.3 RECHERCHE DES PARAMÈTRES GRANULOMÉTRIQUES À PARTIR DES MESURES DE TURBIDITÉ
16	2.3.1 Méthodes optiques utilisées usuellement en granulométrie
17	2.3.2 Méthodes turbidimétriques

18	2.3.2.1 Méthode du diamètre apparent
18	2.3.2.2 Méthodes des résidus (et d'optimisation)
18	2.3.2.3 Méthodes d'inversion linéaire
19	2.3.3 Démarche adoptée dans ce travail

21

3. Études Expérimentales

23 3.1. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

23 3.1.1 Suspensions de latex de polystyrène dans l'eau

24 3.1.2 Spectrophotomètre UV-visible

24 3.1.2.1 Description générale

24 3.1.2.2 Avantages et inconvénients

25 3.1.2.3 Collimation du faisceau

25 3.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

25 3.2.1 Objectifs

28 3.2.2 Suspensions monodispersées

28 3.2.2.1 Variation de la forme du spectre en fonction de la concentration des particules

28 3.2.2.2 Les courbes de Beer-Lambert

29 3.2.3 Distributions bimodales

29 3.2.4 Effets des interférents

35

4. Méthodes d'Exploitation des Résultats

37 4.1 CALCUL D'UN SPECTRE DE TURBIDITÉ

37 4.1.1 Calcul des indices de réfraction

37 4.1.1.1 L'indice de réfraction du latex de polystyrène

37 (a) Variation de l'indice imaginaire en fonction de la longueur d'onde

39 (b) Variation de l'indice réel en fonction de la longueur d'onde

41 4.1.1.2 Indice de réfraction de l'eau

41 4.1.1.3 Indice de réfraction de l'éthanol

43 4.1.1.4 Indice de réfraction du sulfate de potassium

43 4.1.1.4 Les indices relatifs de réfraction

43 (a) Latex de polystyrène / eau

43 (b) Sulfate de potassium / éthanol

43 4.1.2 Calcul des coefficients de Mie

43 4.1.2.1 Calcul des facteurs d'efficacité Q_{ext} , Q_{sca} et Q_{abs}

43 (a) Algorithme de calcul

45	(b) Programmation
45	(c) Influence de la variation de la partie réelle de l'indice relatif de réfraction
45	(d) Influence de la variation de la partie complexe de l'indice relatif de réfraction
46	(e) Influence de variation du demi-angle d'acceptance
46	4.1.3 Simulation des distributions granulométriques monomodales
47	4.1.4 Simulation du spectre de turbidité
48	4.1.5 Comparaison entre les spectres simulés et mesurés
50	4.1.6 Effet de l'angle fini d'acceptance
52	4.2 LE CALCUL D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE
52	4.2.1 Méthode d'optimisation à deux longueurs d'onde
52	4.2.1.1 Calcul de la turbidité à partir d'une distribution granulométrique log-normale
52	4.2.1.2 Méthodes d'optimisation
53	(a) Simplex
53	(b) Powell
56	(c) Méthode de Prédiction-Correction (MPC)
57	4.2.1.3 Programmation : PCMOPT.PAS
58	4.2.1.4 Résultats
58	4.2.2 Méthode d'inversion linéaire des mesures de turbidité spectrales
58	4.2.2.1 L'inversion linéaire avec contraintes
60	4.2.2.2 Programmation : PSDCALC.PAS
65	4.2.2.3 Résultats
65	(a) Simulation
67	(b) Calculs à partir de mesures réelles pour les suspensions monomodales
70	(c) Mesures réelles pour les suspensions bimodales

73	5.1 MESURES TURBIDIMÉTRIQUES
73	5.1.1 Erreurs dans la concentration réelle des suspensions
73	5.1.2 Variation de la forme des spectres en fonction de la concentration
74	5.1.3 Courbes de Beer-Lambert
75	5.2 EXPLOITATION DES SPECTRES
75	5.2.1 Calcul de Q_{ext} par la théorie de Mie
75	5.2.2 Comparaison entre la simulation et les mesures réelles
77	5.2.3 Effet de l'angle fini d'acceptance sur la forme des spectres
77	5.3 CHOIX D'UNE MÉTHODE GRANULOMÉTRIQUE
77	5.3.1 Mise en évidence du mauvais conditionnement du problème
77	5.3.1.1 La matrice A^tA

80	5.3.1.2 Courbes de Beer-Lambert sur les mesures réelles
80	5.3.2 Comparaison entre les deux méthodes granulométriques
80	5.3.3 Inversion linéaire
80	5.3.3.1 Amélioration de l'inversion
80	(a) modélisation d'extinction par une particule absorbante
80	(b) informations précises sur la variation de l'indice relatif de réfraction en fonction de la longueur d'onde
81	(c) matrice A surdimensionnée
81	(d) méthode améliorée de quadrature numérique
81	(e) fonction de contrainte plus élaborée
81	(f) moyennage des longueurs d'onde
81	5.3.3.2 Choix du paramètre de contrainte γ
82	5.3.3.3 Sensibilité de la méthode granulométrique
83	5.4 PERSPECTIVES

85	6. Conclusion de la Réalisation d'un Capteur Granulométrique
----	---

89	7. Introduction à l'Étude sur la Fragmentation des Cristaux en Suspension
----	--

93	8. Rappels Bibliographiques
----	------------------------------------

95	8.1 HYDRODYNAMIQUE DANS UNE CUVE AGITÉE CONTENANT UNE SUSPENSION
95	8.1.1 Ecoulement d'une phase liquide dans une cuve agitée
97	8.1.2 Particules en suspension dans une cuve agitée - le modèle MSMPR
99	8.1.3 Collisions particule-agitateur (efficacité de cible)
100	8.1.3.1 Observations expérimentales des collisions particule-agitateur
101	8.1.3.2 Modèles théoriques de l'efficacité de cible
101	(a) Modèle "géométrique" (longueur caractéristique : épaisseur de la pale)
103	(b) Modèle de l'interception inertielle (longueur caractéristique : plat de la pale)
106	8.1.4 Prélèvement des échantillons de particules en suspension
107	8.2 CRISTALLISATION EN SUSPENSION

107	8.2.1 Généralités
108	8.2.2 Les bilans de population
111	8.2.3 Processus d'évolution
111	8.2.3.1 Croissance cristalline
112	8.2.3.2 Germination
112	(a) Germination primaire
113	(b) Germination secondaire
115	8.2.3.3 Dispersion des vitesses de croissance
116	8.2.3.4 Agglomération
117	(a) Les contacts
117	(b) Les forces de cohésion
118	8.3 FRAGMENTATION DES CRISTAUX
118	8.3.1 Généralités
119	8.3.2 Bases physiques de la fragmentation
119	8.3.2.1 Mécanismes de la fragmentation
120	8.3.2.2 Lois de fragmentation
121	8.3.2.3 Théorie de Hertz (1885) et Huber (1904)
123	8.3.3 Études expérimentales sur la fragmentation des cristaux en suspension
125	(a) température
125	(b) milieu
128	(c) dureté
128	(d) état de surface des cristaux
128	(e) taille des cristaux
128	(f) forme des cristaux
129	(g) géométrie de l'agitateur
129	(h) géométrie de la cuve agitée
129	8.3.4 Modélisation de la fragmentation des cristaux en cuve agitée
131	8.3.4.1 Collisions cristal - agitateur
131	(a) Synowiec & coll (1993)
133	(b) Ploß et Mersmann (1989)
134	8.3.4.2 Collisions cristal - cristal
134	(a) Synowiec & coll (1993)
135	(b) Pohlsch & Mersmann (1988)
136	8.3.4.3 Collisions cristal - parois
136	8.3.4.4 Interactions cristal - fluide turbulent
136	(a) Synowiec & coll (1993)
137	(b) Shamlou & coll (1990)
138	8.4 CONCLUSION

9. Moyens Expérimentaux

141	9.1 CONCEPTION DES CUVES AGITÉES
141	9.1.1 Cuve agitée pour les essais de fragmentation
143	9.1.2 Réservoir de préparation pour la solution saturée
143	9.2 MESURES GRANULOMÉTRIQUES
143	9.2.1 Mesure de turbidité
145	9.2.1.1 Spectrophotomètre
145	(a) Description générale
145	(b) Intégration de l'intensité de la lumière
145	(c) Moyenne des balayages multiples
146	(d) Saturation des diodes
146	(e) Courant d'obscurité
146	9.2.1.2 Sonde de turbidité
147	9.2.2 Granulométrie laser
148	9.2.3 Préparation des échantillons pour les analyses granulométriques
149	9.3 MESURES COMPLÉMENTAIRES
149	9.3.1 Mesure de la conductivité électrique
149	9.3.1.1 Rappels théoriques
150	9.3.1.2 Corrélation conductivité - saturation
151	9.3.1.3 Evolution de la conductivité lors des essais de fragmentation des cristaux en milieu aqueux
152	9.3.2 Microscopie
152	9.3.3 Sonde de température
152	9.4 ACQUISITION DE DONNÉES
152	9.4.1 Description de l'acquisition
153	9.4.2 Description du logiciel
155	9.5 PRODUITS UTILISÉS
155	9.5.1 Solide
158	9.5.2 Milieu non-solvant
158	9.5.3 Milieu solvant

10. Etudes Expérimentales

161	10.1 ÉTUDE TURBIDIMÉTRIQUE DE L'EFFICACITÉ DU MÉLANGE DANS LA CUVE AGITÉE
-----	--

161	10.1.1 Homogénéisation des suspensions
162	10.1.1.1 Evolution de la turbidité au cours du mélange
162	10.1.1.2 Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation
165	10.1.2 Uniformité des suspensions
167	10.2 ÉTUDE DE LA FRAGMENTATION DANS L'ÉTHANOL
167	10.2.1 Evolution de la turbidité des suspensions de grains [500 - 1000 μ m] dans l'éthanol
168	10.2.2 Evolution de la turbidité des suspensions de grains [1000-2000 μ m] dans l'éthanol
168	(a) Description de l'essai
172	(b) Observations au microscope électronique à balayage
173	(c) Observations au granulomètre laser
173	10.2.3 Influence de la masse
173	10.2.4 Influence de la vitesse d'agitation
176	10.2.5 Influence de la taille des cristaux parents
178	10.3 ÉTUDE DE FRAGMENTATION EN SOLUTION AQUEUSE
178	10.3.1 Protocole opératoire de préparation d'une solution aqueuse saturée
181	10.3.2 Reproductibilité
187	10.3.3 Influence de la vitesse d'agitation
188	10.3.4 Influence de la masse
190	10.4 RÉSUMÉ

11. Exploitation des Résultats

193	11.1 CALCUL DES DISTRIBUTIONS GRANULOMÉTRIQUES
193	11.1.1 Coefficients d'extinction
193	11.1.2 Forme générale de la distribution granulométrique en fonction du temps
195	11.1.3 Répétabilité
195	11.1.4 Variation des paramètres de masse et d'agitation
195	11.1.5 Discussion
198	11.2 ANALYSE QUALITATIVE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX
198	11.2.1 Nature des particules libérées par la fragmentation
198	11.2.1.1 Fragmentation dans l'éthanol
198	11.2.1.2 Fragmentation dans la solution aqueuse saturée
199	11.2.2 Signaux de turbidité
200	11.2.3 Phénomènes responsables de la fragmentation

201	11.3 MODÈLE CINÉTIQUE MORPHOLOGIQUE GLOBAL
204	11.4 MODÈLE ÉLÉMENTAIRE DE LA FRAGMENTATION DU SULFATE DE POTASSIUM DANS L'ÉTHANOL ET L'EAU SATURÉE
204	11.4.1 Comportement dans l'éthanol
206	11.4.2 Comportement dans la solution aqueuse saturée
209	11.5 PERSPECTIVES

211	12. Conclusion à l'Étude sur la Fragmentation des Cristaux en Suspension
-----	---

215	Références Bibliographiques
-----	-----------------------------

217	1. RÉALISATION D'UN CAPTEUR GRANULOMÉTRIQUE
221	2. FRAGMENTATION DES CRISTAUX EN SUSPENSION

227	ANNEXE A. Calcul des Coefficients d'Extinction de Mie
-----	---

229	A.1 CALCUL DE FONCTIONS DE BESSEL D'ORDRE
230	A.2 ALGORITHME POUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION À PARTIR DE LA THÉORIE DE MIE
232	A.3 CALCULS SUPPLÉMENTAIRES À PARTIR DE LA THÉORIE
232	A.3.1 Les fonctions angulaires d'intensité
233	A.3.2 La pression de la radiation
234	A.4 PROGRAMMATION DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION : QCALC.PAS
234	A.4.1 Présentation du logiciel QCALC.PAS
235	A.4.2 Exemples de calcul

239

**ANNEXE B. Recherche d'un Minimum d'une
Fonction à Deux Paramètres**

241

**B.1 MÉTHODE D'OPTIMISATION : PRÉDICTION -
CORRECTION**

241

B.1.1 Algorithme de la MPC

242

B.1.2 Mise en œuvre

242

**B.2 RECHERCHE LINÉAIRE DE DAVIES, SWANN ET
CAMPBELL (DSC)**

242

B.2.1 Algorithme

245

**ANNEXE C. Résolution de l'Equation de Bilan de Population
(équation 11.26)**

251

Liste des Symboles

261

Table des Matières

Résumés

ABSTRACT

*Particle size analysis of fine particle suspensions
by spectral turbidimetry.
Application to the study of crystal fragmentation
in a stirred vessel.*

The physical, chemical, mechanical and rheological properties of pulverised solids depend considerably on their granular state. This explains the large range of particle size analysis methods which exist today. Due to their design and technology used, most of these techniques require sampling and preparation which can alter the granular state of the sample. An *in situ* particle size sensor is thus of major interest, as much for the characterisation and on-line control of a process as for obtaining data on a kinetic mechanism.

To this aim, we have developed a spectral turbidimetric sensor. Turbidity measurements are taken by a sensor of small dimensions (linked to a spectrophotometer by fibre optics) which can be used *in situ*. The particle size distribution of a powder in suspension can be theoretically retrieved from its turbidity spectrum. Different algorithms and their corresponding programs have been developed. The interests and limits of turbidimetry as a particle sizing method are discussed with respect to measured and simulated spectra (for monodisperse latex suspensions) and their corresponding calculated particle size distributions (PSD). The range of sensitivity thus determined for diameters of between 0.1 and 10 μm in and for volume fractions lower than 10^{-2} . These constraints limit the method to dilute suspensions.

The second part of this work is devoted to the study of the fragmentation of potassium sulphate crystals in an agitated crystallizer. This phenomenon is essential to crystallisation since it is responsible for the formation of most of the nuclei. The aim is two-fold: prove the feasibility of the turbidimetric method to follow a real process in an industrial type reactor (2,8l) and to characterize *in situ* the nuclei production. Such an on-line study has never been carried out before. The system parameters studied include the agitator rotation speed, the liquid used, and the number and diameter of the grains ("parents") introduced. The increase in turbidity noticed in experiments is due to the production of small fragments which remain in the liquid bulk. The programs described above were used to determine the size of these particles. In ethanol, these micronic fragments are liberated whilst those in an aqueous saturated solution agglomerate. The influence of most of the operating parameters is explained. The turbidity sensor designed and validated by this work has equally been applied with success to the study of other processes which play a role in crystallisation i.e. primary nucleation, secondary nucleation and agglomeration.

KEY-WORDS : TURBIDIMETRY, PARTICLE SIZE ANALYSIS, FRAGMENTATION,
ATTRITION, SECONDARY NUCLEATION, POTASSIUM SULPHATE

RÉSUMÉ

Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée.

Les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et rhéologiques des matériaux pulvérulents dépendent de manière notable de leur état granulaire. Ceci justifie la multiplicité des techniques granulométriques. Du fait de leur conception et de leur technologie, la plupart de ces techniques requièrent une préparation ou un prélèvement qui peuvent altérer l'état granulaire de l'échantillon. Une sonde granulométrique utilisable *in situ* présente donc un intérêt majeur, autant pour caractériser et contrôler en continu un procédé que pour obtenir des informations sur un mécanisme.

C'est dans ce but que nous avons développé une sonde turbidimétrique spectrale. En effet, les mesures de turbidité sont réalisables par un capteur de petites dimensions utilisable *in situ* et relié à un ensemble spectrophotométrique. La distribution granulométrique d'une poudre en suspension est théoriquement accessible par le calcul à partir de son spectre de turbidité. Différents algorithmes et leurs logiciels correspondants ont été conçus ou mis au point. Les possibilités et les limites de la turbidimétrie comme méthode granulométrique sont définies à partir de spectres mesurés ou simulés. Le domaine de sensibilité maximale ainsi déterminé est de [0,1-10 μ m] pour les diamètres et inférieur à 10⁻³ pour la fraction volumique. Ces contraintes destinent la méthode aux applications en milieu peu chargé.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude particulière d'un phénomène de fragmentation de cristaux de sulfate de potassium dans un cristalliseur agité. L'objectif visé est double : prouver la faisabilité de la méthode pour suivre un processus réel dans un réacteur de type industriel et caractériser *in situ* un phénomène essentiel en cristallisation puisqu'il est responsable de la formation de la plupart des germes. Une telle étude en ligne n'a jamais été réalisée jusqu'à présent. Les paramètres du système sont la vitesse de rotation de l'agitateur, la nature du milieu liquide, le nombre et le diamètre des grains introduits initialement (grains "parents"). L'augmentation de la turbidité constatée expérimentalement est due à la production de petits fragments dont la taille est calculée grâce au logiciel évoqué plus haut. Dans l'éthanol, ces fragments microniques restent libres alors que dans une solution aqueuse saturée ils s'agglomèrent. Les influences de la plupart des paramètres sont expliquées. Le capteur turbidimétrique conçu et validé dans ce travail a été également appliqué avec succès à l'étude d'autres processus intervenant en cristallisation et en particulier la germination primaire, la germination secondaire et l'agglomération.

MOTS - CLÉS : TURBIDIMÉTRIE, GRANULOMÉTRIE, ATTRITION, FRAGMENTATION,
GERMINATION SECONDAIRE, SULFATE DE POTASSIUM